

BEITRÄGE ZUR CHEMIE

DER

ALUMINIUM-PHOSPHATE

D i s s e r t a t i o n

von

Eberhard ZIRNGIEBL aus München

1957

B e i t r ä g e
zur Chemie der Aluminiumphosphate

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander Universität Erlangen

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Eberhard Zirngiebl

aus

München

1957



Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1957

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Andress

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange

Vorliegende Arbeit wurde vom Juni 1955 bis August
1956 in der technologischen Abteilung des Insti-
tuts für anorganische Chemie der Universität
Erlangen ausgeführt

Zu Beginn meiner Ausführungen möchte ich nicht versäumen meinem sehr ver-
ehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. ing. K. A n d r e s s , für die Überlassung des
Themas und seine stete arbeitsmässige und apparative Hilfe meinen herzlichsten
Dank auszusprechen. In gleicher Weise gilt mein besonderer Dank Herrn Prof.
Dr. A. M e u s s e n für seine wertvollen und anregenden Hinweise und Dis-
kussionen. Für die vielen freundlichen Ratschläge und die Hilfsbereitschaft bei
der kristallographischen Untersuchung meiner Substanzen sei allen Herren des
mineralogischen Instituts, ganz besonders Herrn Prof. Dr. T. E r n s t , auf-
richtig Dank gesagt.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548202_0046

Inhaltsverzeichnis

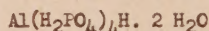
	Seite
A. Literaturzusammenstellung	1
1. Chemische Untersuchungen über Aluminiumphosphate . .	1
2. Analytische Verwendung des AlFO_4	4
3. Die kristallographische Analogie $\text{AlFO}_4 - \text{SiSiO}_4$. . .	5
4. Sonstige Literatur über Aluminiumphosphate	7
Theoretischer Teil	
A. Allgemeines	9
B. Versuche mit Lösungen von Al in konzentrierter H_3FO_4 .	10
1. Die Stammlösung	10
2. $\text{Al}(\text{H}_2\text{FO}_4)_3$	13
3. Das Verhalten der Stammlösung beim Eindampfen in Anwesenheit von Li, Na, K und NH_3	18
4. Untersuchungen über die Struktur der Stammlösung . .	20
C. Das Verhalten wässriger Lösungen, die Al^{3+} und H_2FO_4^- enthalten	24
1. Die Leitfähigkeitsmessungen	27
2. pH-Messungen	28
3. Elektrometrische Titration von wässrigen $\text{Al}(\text{H}_2\text{FO}_4)_3$ -Lösungen	29
4. Temperaturabhängigkeit des pH einer $\text{Al}(\text{H}_2\text{FO}_4)_3$ -Lösung	32
5. Produkte, isoliert durch Kochen wässriger $\text{Al}(\text{H}_2\text{FO}_4)_3$ -Lösungen	33
a. Abhängigkeit der Zusammensetzung der ERLKENMEYER'schen Körper $\text{AlFO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ vom pH der Ausgangs-Lösung	33
b. Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Konzentration	33
c. Nacharbeit der Ergebnisse von R.F. JAMES und J.R. SALMON (46) und E. ERLKENMEYER (27)	34
d. Die nichtstöchiometrische Zusammensetzung der ERLKENMEYER'schen Körper	34
e. Zusammenfassende Schlussfolgerung	35
6. Die Trübungsmessungen	38
Experimenteller Teil	
A. Substanzen und Analysenmethoden	39
1. Analysenmethoden	39
2. Ausgangsstoffe	39

	Seite
B. Versuche mit Lösungen von Al in konzentrierter Phosphorsäure	41
1. Die Stammlösung	41
a. Herstellung der Stammlösung	41
b. Messung der Strukturviskosität	41
2. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	42
a. Darstellung und Reinigung	42
b. Eigenschaften	42
c. Verhalten des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ beim Erhitzen	44
I. Hydrolyseversuch	44
II. Analytische und röntgenographische Untersuchung der Hydrolyse von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	45
3. Das Verhalten der Stammlösung beim Eindampfen in Anwesenheit von Li, Na, K und NH_3	47
a. Li	47
b. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4\text{H} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	47
I. Darstellung	47
II. Eigenschaften und Reaktionen	48
c. $\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	50
I. Darstellung	50
II. Eigenschaften und Reaktionen	51
d. Substanz aus NH_3 -haltiger Stammlösung auskristallisiert	53
I. Darstellung	53
II. Eigenschaften und Reaktionen	53
4. Untersuchungen über die Struktur der Stammlösung	56
a. Orientierender Versuch	56
b. Isolierung der Körper mit $\text{Al}:\text{PO}_4 = 1:4$, $1:3,5$ und $1:3$ aus reiner Stammlösung	56
I. $\text{Al} : \text{PO}_4 = 1 : 4$	57
II. $\text{Al} : \text{PO}_4 = 1 : 3,5$	58
III. $\text{Al} : \text{PO}_4 = 1 : 3$	59
c. Eigenschaften der Produkte von Abschnitt b/I,II und III	59
d. Isolierung eines Körpers mit $\text{Al}:\text{PO}_4 = 1:4$ aus NH_3 -haltiger Stammlösung	60
C. Das Verhalten wässriger Lösungen, die Al- und H_2PO_4 -Ionen enthalten	62
1. Leitfähigkeitsmessungen	63
a. Apparat	63
b. Messergebnisse	65
2. pH-Messungen der verdünnten $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen	67
a. Apparat	67
b. Messwerte	67
c. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{AlPO}_4 + 2 \text{H}^+$	68
d. Fehlerbetrachtung	71

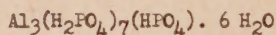
	Seite
3. Elektrometrische pH-Titration wässriger $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ - Lösungen mit 0,1 n NaOH	72
a. Apparatur	72
b. Messwerte	73
4. Messung des pH-Wertes einer wässrigen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ - Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur	73
a. Apparatur	73
b. Messwerte	73
5. Entstehung und Eigenschaften von Niederschlägen, die durch Kochen von sauren, Al- und H_2PO_4 -Ionen ent- haltenden Lösungen entstehen (ERLENMEYER'sche Körper)	76
a. Konzentrations- und pH-Abhängigkeit der Zusammen- setzung dieser Niederschläge	76
I. Apparatur und Arbeitsmethode	76
II. Messung der pH-Abhängigkeit	76
III. Messwerte der Konzentrationsabhängigkeit	76
b. Nacharbeit der Untersuchungen von E. ERLENMEYER und R.F. JAMES & J.E. SALMON	77
I. E. ERLENMEYER (27)	77
II. R.F. JAMES und J.E. SALMON (46)	78
c. Prüfung der ERLENMEYER'schen Körper auf Kochbe- ständigkeit	79
d. Die röntgenographische Untersuchung der ERLEN- MEYER'schen Produkte	80
e. Die Umwandlung der ERLENMEYER'schen Körper beim Entwässern	82
6. Tyndallmessungen an 0,033 m wässrigen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ - Lösungen in Abhängigkeit von der Zugabe von 0,1 n NaOH	82
a. Apparatur	82
b. Messergebnisse	85
Literaturverzeichnis	86

Zusammenfassung

Beim Studium des bisher in Substanz nur einmal beschriebenen festen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ konnte gezeigt werden, dass sich dessen Bildung am leichtesten verstehen lässt, wenn man die stark phosphorsauren und wenig Wasser enthaltenden Mutterlaugen als ein besonderes Lösungsmittel auffasst. Durch geringe Änderungen der Bildungsbedingungen (Zugabe von Alkali-Ionen) entstanden neue, bisher noch nicht beschriebene Aluminiumphosphate, deren Entstehung durch die oben erwähnte hypothetische Annahme ebenfalls erklärbar erscheint:



und



Auch durch "Umfällungsversuche" mit Äther, bei denen bislang unbekannte, sehr zersetzliche Substanzen der Zusammensetzung $\text{Al} : \text{PO}_4 = 1 : 3$, $1 : 3,5$ und $1 : 4$ entstehen, konnte diese Hypothese gestützt werden.

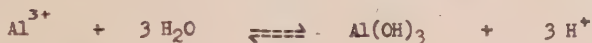
Die Eigenschaften und Zusammensetzungen aller Aluminiumphosphate liessen sich am besten verstehen, wenn man zugrundelegt:

1. Dass Al immer die Koordinationszahl 4 betätigt, wenn es nur mit einem PO_4 verbunden ist, dagegen Koordinationszahl 6, wenn mehrere PO_4 vorhanden sind. Nur das einfache $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ macht davon aus sterischen Gründen eine Ausnahme.
2. Dass diejenigen Aluminiumphosphate am stabilsten gegen Wasser und Hitze sind, die 1 Al auf 1 PO_4 enthalten, was durch analoge Verhältnisse bei den Erdalkali- und den Alkaliphosphaten begründet werden konnte.

Eine besondere Untersuchung wurde dem Verhalten von wässriger $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung gewidmet. Entgegen den teilweise recht weit von einander abweichenden Ergebnissen der Literatur, die recht komplizierte Vorgänge in der Lösung annehmen, konnten qualitativ alle Erscheinungen durch eine einfache, trotzdem aber bis heute noch nicht formulierte Gleichgewichtsbedingung erklärt werden:



Dieses Gleichgewicht ist analog zu dem bereits lange Zeit bekannten:



aufzufassen, wobei $\text{Al}(\text{OH})_3$ und AlPO_4 in kolloidaler Form im Gleichgewicht vorliegt. Ein ähnliches Gleichgewicht, jedoch ohne kolloidale Phase, bei den Erdalkaliphosphaten, stützt diese Auffassung. Die Gleichgewichtskonstante K obiger Reaktion liess sich durch pH- und Leitfähigkeitsmessungen erfassen.

$$K = (0,098 + 0,029) \cdot 10^{-3}$$

Alle anderen Erscheinungen liessen sich mit dem oben formulierten Gleichgewicht qualitativ vollständig beschreiben.

Bei der Nacharbeit einiger Literaturstellen, die sich auf Substanzen beziehen, die aus kochenden, wässrigen Lösungen von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ erhalten wurden, konnten die in der Literatur enthaltenen Unsicherheiten weitgehend geklärt, dem obigen Schema eingeordnet und unter neuen sich daraus ergebenden Gesichtspunkten beurteilt werden.

A. Literaturzusammenstellung

Da bisher über die Al-PO_4 -Verbindungen noch nie zusammenfassend berichtet wurde, obwohl dies für eine klare Sicht des Problems unbedingt erforderlich erscheint, sei hier der Versuch erlaubt, diese Lücke zu schließen. Der besseren Übersichtlichkeit wegen möge das Gebiet in vier Teile geteilt werden:

1. Chemische und agrikulturchemische Arbeiten über Aluminiumphosphate.
2. Die analytische Verwendung des AlPO_4 .
3. Die kristallographische Analogie zwischen Al_2O_3 und SiSiO_4 .
4. Sonstige Literatur über AlPO_4 -Verbindungen.

1. Chemische Untersuchungen über Aluminiumphosphate:

Eine der ersten Arbeiten stammt von C. RAMMELSBURG (59), der aus Alaunlösung mit phosphorsaurem Salz ein hygroskopisches Pulver fällte, das sich in HCl löst und dann mit NH_3 wieder als gelatinöse Masse niederschlagen lässt. Ihm gelingt es nicht, ein kristallines Produkt zu erhalten. E. ERLENMEYER (27) stellt - im Anschluss an Untersuchungen des Eisenphosphats - eine Reihe von Aluminiumphosphaten dar, die kristallisiert vorliegen. Nach ihm untersucht MILLCT (52) die gleiche Verbindungsklasse. Im übrigen zeigt die Formelzusammenstellung der Tabelle 1, die man durch einige unbedeutende weitere Veröffentlichungen ergänzen könnte, dass so ziemlich alle Kombinationen aus Al_2O_3 , P_2O_5 und H_2O gefunden werden können.

Weiter ist in der Tabelle 1 noch die Verbindung von A. GAUTIER (33) angegeben, die jener als Entstehungsbeweis für das in Südfrankreich gefundene Mineral "Minervit" darstellte. Dieses Mineral wurde 1947 von F.A. BANNISTER und G.E. HUTCHINSON (7) als mit "Tarakanit" identisch erkannt.

Die wichtigste Arbeit aus dieser Zeit ^{behandelt} ist die erste Darstellung eines kristallinen Al_2O_3 durch A. de SCHULTEN (62). Er erhielt kleine Prismen durch Erhitzen von Aluminiumlösung und konzentrierter Phosphorsäure im geschlossenen Rohr bei 250°C .

Im Jahre 1919 veröffentlicht O. SVANBERG (72) eine kleine Notiz: Er empfiehlt als Vorlesungsversuch das Zusammengiessen von Al-Salz lösung und von NaH_2PO_4 -Lösung zu zeigen, wobei der pH-Wert weit über die Ursprungs-pH-Werte der Ausgangslösungen abnimmt.

Im Jahre 1924 erscheint von TRAVERS und FERRON (73) ein Artikel, der sich mit der Darstellung von "sekundärem Salz" $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ befasst. Sie glauben diesen Körper hergestellt zu haben, geben aber in dem gleichen Augenblick an, dass sie keine Methode kennen, mit der PO_4 neben Al bestimmt werden kann,

Autor	Formel	es treffen auf 1 Al_2O_3 :			
		P_2O_5	H_2O	OH^-	
E. ERLIENMEYER (27)	$\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1	4	-	
	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	3	6	-	
	$(\text{Al}_2)_2(\text{HPO}_4)_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	7/4	9/4	-	
	$\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	5/2	13/2	-	
MILLOT (52)	2 P_2O_5 . Al_2O_3 . 8 H_2O	2	8	-	
	3 P_2O_5 . 2 Al_2O_3 . 16 H_2O	3/2	8	-	
	P_2O_5 . Al_2O_3 . 2 H_2O	1	2	-	
	2 P_2O_5 . 3 Al_2O_3 . 8 H_2O	2/3	8/3	-	
A. GAUTIER (33)	2 AlPO_4 . 7 H_2O	1	7	-	
A. HOUBICKI und RODCZIEWICZ (42)	$\text{Al}_9(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_8$	8/9	1/3	(1/3)	
H. GUERIN und R. MARTIN (37)	3 P_2O_5 . Al_2O_3 . 6 H_2O	3	6	-	
	2 P_2O_5 . Al_2O_3 . 4 H_2O	2	4	-	
	3 P_2O_5 . 2 Al_2O_3 . 10 H_2O	3/2	5	-	
	3 P_2O_5 . 2 Al_2O_3 . 20 H_2O	3/2	10	-	
	P_2O_5 . Al_2O_3 . 4 H_2O	1	4	-	
	P_2O_5 . Al_2O_3 . 7 H_2O	1	7	-	

Tabelle 1:

Formelzusammenstellung von Aluminiumphosphatverbindungen aus der Literatur

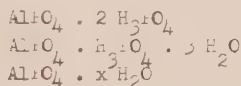
und analysieren das PO_4 immer indirekt.

1931 greifen N. BJERRUM und C.R. DAHMS (9) die Beobachtung von O. SVANBERG (72) auf und versuchen mit Leitfähigkeits- und pH-Messungen diesem Geheimnis auf die Spur zu kommen. Sie formulieren eine Reihe von Komplexen, die in der Lösung vorhanden sein können und rechnen deren Komplexkonstanten, teilweise nach statistischen Gesichtspunkten, aus. Drei Jahre später schliesst K.A. JENSEN (47) aus Leitfähigkeitsmessungen, dass bei Fe-phosphatlösungen kolloidales FePO_4 mit im Gleichgewicht steht. Ohne weitere Beweise schliesst er auf ähnliches Verhalten der Aluminiumphosphatlösungen.

In einer grossen Untersuchung zeigen H. GUERIN und R. MARTIN (37) das Verhalten von ganz verschieden zusammengesetzten Mischungen aus Al_2O_3 , P_2O_5 und H_2O . Sie isolieren eine Reihe von Verbindungen, die in Tabelle 1 mit aufgeführt sind. Eine jede dieser Substanzen wird von ihnen der Lyrolyse unterworfen und der genaue Abbau beschrieben. Leider sind in dieser Arbeit keinerlei experimentelle Angaben, was die Nachprüfung unmöglich macht.

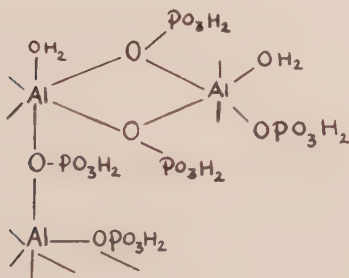
In den letzten Jahren wurde von R.F. JAMES und J.E. SALMON (46) eine Arbeit veröffentlicht, in der versucht wird, den Komplexen von N. BJERRUM und C.R. DAHMS (9) mit Ionenaustauschern beizukommen. Eine direkte Isolierung gelingt ihnen nicht, aber aus den Messungen schliessen sie auf das Vorhandensein eines Körpers der Zusammensetzung $Al : 10_4$ gleich 1 : 3.

Eine ähnliche Arbeit über das System $Al_2O_3/12O_5/H_2O$ wie H. GUERIN und R. MARTIN (37) veröffentlichten I.C. BRODSHEER, F.A. SENFESTY und J.F. ANDERSON jr. (13). Auch sie bemängeln die Kürze der vorzitierten Arbeit und geben an, dass auch die thermischen Abbauprobe dieser Autoren nicht mit ihren, allerdings unveröffentlichten Untersuchungen übereinstimmen. Sie selbst bestimmen Löslichkeitsgleichgewichte von Aluminiumphosphaten nach folgender Methode: In einer Flasche wird Aluminiumphosphat unbekannter Art mit phosphorsaurem Wasser verschiedenen Gehalts ins Gleichgewicht gebracht und dann durch Extrapolation in Dreiecksdiagrammen auf den Grundkörper geschlossen. Folgende Verbindungen sind ihrer Ansicht nach im Gleichgewicht vorhanden:



wobei x für 25° zwischen 2 und 3, für 50° in unmittelbarer Nähe von 2 und für 75° unter 2 liegt.

Ähnlich sei noch eine umfassende Arbeit von C.F. CALLIS, J.R. van WAZER und R.G. ARVIN (16) erwähnt, die sich in der Hauptsache mit Metaphosphaten befasst. Diese Autoren streifen aber an Rande das Aluminiumphosphat-Problem mit der Bemerkung, dass in den flockigen oder gelatinösen Niederschlägen von " Al_2O_3 " ein Netzwerk von Al-OH und Al-O₄-Al-Bindungen vorläge, gewissermassen als Analogon zu den Polysäuren der Phosphorsäure! Solche Systeme können als Kombinationen von Aggregations- und kovalentpolymeren betrachtet werden".



Auch die angewandte Chemie hat - gerade in den letzten Jahren - mit einer grossen Zahl von Veröffentlichungen aufzuwarten, da die Beziehungen zwischen Al und PO_4 für die Bodenkemie von sehr grossem Interesse sind. Diese Untersuchungen wurden von A.J. FUGH (58), S. OSUGI, S. YOSHI, N. NISHIGAKI (55), T. GARDER (32), L. MILLER (51) M. von WRANGEL und E. KOCH (80) ausgeführt.

Die ersten vier dieser Arbeiten beschäftigen sich mit dem Verhalten und der Zusammensetzung der Niederschläge beim Fällen unter verschiedenen pH-Werten, diejenige von M. von WRANGEL und E. KOCH (80) mit der Löslichkeit von Ca, Mg, Fe und Al-Phosphat in den verschiedensten Lösungen. Zu diesem Zweck stellen sie die Phosphate der verschiedenen Kationen her, charakterisieren sie analytisch und behandeln sie dann mit Wasser und Elektrolytlösungen um anschliessend das in Lösung gegangene Al_2O_3 und P_2O_5 zu bestimmen.

In allerneuester Zeit wurden gelatinöse und flockige Niederschläge des Aluminiumphosphats von C.V. CCLIS und M.L. JACKSON (18) nach mehrtägigem Tempern elektronenmikroskopisch untersucht, wobei die Autoren feststellten: Proben, die bei pH = 3,0 gefällt worden waren, hatten Variscit-Struktur ($\text{Al}_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), während bei pH = 6,5 gefälltes Aluminiumphosphat Sterretit-Struktur ($\text{Al}_2(\text{OH})_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$) zeigte. In einer gleichermassen umfassenden Arbeit verfolgen J.B. FAZLEMAN, I.R. LEHR und I.R. SMITH (38) die Entstehung der verschiedensten Minerale im Boden, in dem sie aus Al, PO_4 , Ca und Mg usw. zusammengesetzte Lösungen längere Zeit bei höherer Temperatur digerierten.

Von DUVAL und LECOMTE (25) existiert eine Untersuchung der U.R.-Spektren einer Reihe von Phosphaten, darunter auch Al_2O_3 , dargestellt nach A. de SCHULTAN (62). Die Verfasser finden nichts, was die Verbindung von den anderen Phosphaten unterscheidet. Das Löslichkeitsprodukt wurde, ohne Angabe einer Darstellung - in einer russischen Arbeit (82) mit $5,8 \times 10^{-19}$ bestimmt. Eine polnische Veröffentlichung (41), die eine Diffusionsmethode zur Darstellung kristalliner Orthophosphate angibt, berichtet, dass es in keiner Weise gelang, auf diesem Wege ein kristallisiertes AlPO_4 zu erhalten. Der gleiche Verfasser nennt an anderer Stelle (42) die Verbindung $\text{Al}_9(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_8$ (s. Tabelle 1).

2. Die analytische Verwendung des AlPO_4 :

Der Gedanke AlPO_4 als schwerlösliche Substanz zur Bestimmung von Al oder PO_4 heranzuziehen, ist schon alt: E. FLEISCHER (28) fällt mit Na-Azetat aus essigsaurer Lösung, F.M. DROWE und A.G. MCKENNA (23) fallen mit Natriumphosphat in Anwesenheit von Natriumazetat, geben aber dem Niederschlag die Zusammensetzung



C. GLASER (35) nennt ein $\text{Al}_3\text{P}_2\text{O}_7$. Mit diesen Bestimmungen geht A. LEJEUNNE (48) scharf ins Gericht und weist nach, dass alle bis dahin gebrauchten Methoden falsche Werte liefern.

Auch über die Glühtemperatur des Fällungsproduktes ist keine Einigung zu

erzielen: W. MIEHR, I. KOCH, I. KRATZERT (50) geben 1000° an, T. SHIOKAWA (65) 840°C , T. DUFUIS und T. DUVAL (24) als unterste Glühtemperatur 742°C . Das neueste Bestimmungsverfahren stammt von H. BLUMENTHAL (11). Das Aluminiumphosphat wird mit schwefliger Säure in Lösung gehalten und durch Verkothen des SO_2 gefällt. Der Niederschlag soll gut filtrierbar und leicht konstant zu glühen sein.

3. Die kristallographische Analogie AlPO_4 - SiSiO_4

Eine besondere Bedeutung kommt der seit etwa 1935 vielfach bearbeiteten Analogie zwischen AlPO_4 und Si_2O_4 zu, nicht zuletzt wegen der Möglichkeit, leicht zu erzeugende AlPO_4 -Kristalle an Stelle der teuren und seltenen Schwingquarze setzen zu können. Als erster fand F. HUTTENLOCHER (44) bei der Röntgenanalyse der nach A. de SCHULTEN (62) hergestellten Kristalle "bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Eigenschaften des Quarzes". Gleichzeitig untersuchte M. STRADA (70) gegläute AlPO_4 -Niederschläge und kommt zu dem Schluss, es handle sich um eine Hochkristobalitform. Im selben Jahr findet V. CAGLIOTTI (15) bei Bearbeitung des Fe- und Al-Phosphates ebenfalls eine Kristobalitstruktur. Weder F. HUTTENLOCHER noch V. CAGLIOTTI können jedoch die STRADA'sche Modifikation reproduzieren. Bei der Untersuchung eines glasigen, in Schweden gefundenen Aluminiumphosphatminerals "Berlinit" erkennt F. STRUNZ (71), dass es sich hier nicht um ein amorphes Material handelt - wie vorher angenommen - sondern um ein AlPO_4 , das im Debyeogramm und den kristallographischen Daten dem Quarz äusserst ähnlich ist.

	STRADA	CAGLIOTTI	HUTTENLOCHER	STRUNZ	SiO_2
c-Achse (Å)	6.60	6,85	2 x 5,47	2 x 5,47	5,39
a-Achse (Å)	4,85	7,135	4,93	4,93	4,90
c/a	1,362	0,96	2 x 1,11	2 x 1,11	1,10
Zahl der Moleküle pro Elementarzelle	-	4	3	4	
Raumgruppe	-	-	$\text{D}_3(3), \text{D}_3(6)$	$\text{D}_3(4), \text{D}_3(6)$	

Tabelle 2 :

Zusammenstellung kristallographischer Daten des kristallinen AlPO_4 .

In einer Zusammenstellung tetragonaler Substanzen von L.K. FREVEL, M.W. RINN und H.C. ANDERSON (31) erscheint das AlPO_4 mit folgenden Werten:

$$c: 7,06 \text{ Å} \quad a: 5,00 \text{ Å} \quad c/a: 1,41$$

Es ist allerdings weder Darstellung noch ein Hinweis auf die Literatur vorhanden.

Nach Beendigung des zweiten Weltkrieges tauchen eine ganze Anzahl von Arbeiten amerikanischer Autoren auf, anscheinend in der Hoffnung Quarzersatz zu finden. J. W. GRUNER (36) entdeckt - hauptsächlich bei Versuchen im Autoklaven - eine Reihe weiterer Modifikationen des $AlPO_4$, die er als Tridymit-ähnlich und Kristobalrit-ähnlich beschreibt. M.J. BÜRGER (14) behauptet 1948, allerdings ohne Beweis, dass das $AlPO_4$ sämtliche SiO_2 -Strukturen besitzt. R. BRILL und A. de BRETTEVILLE (12) zeigen dann in einer sehr schönen Untersuchung des $AlPO_4$, dass die Entfernung Al-O grösser ist als die P-O-Distanz und somit "ein grosser Teil Ionenbindung zwischen Al und O vorhanden sein muss". Eine genaue Untersuchung über die $AlPO_4$ -Umwandlungspunkte stammt von W.R. BECK (8). Diese liegen fast durchweg tiefer als die des SiO_2 .

=== SiO_2 ===

β - Quarz	870°C	β - Tridymit	1470°C	β - Kristobalrit	1710°C
	575°C		163°C		220 - 270°C
α - Quarz		α - Tridymit		α - Kristobalrit	
			117°C		
		α' - Tridymit			

=== $AlPO_4$ ===

β - Quarz	815°C	β - Tridymit	1025°C	β - Kristobalrit	1600°C
	567°C		180°C		210°C
α - Quarz		α - Tridymit		α - Kristobalrit	
			93°C		
		α' - Tridymit			

Tabelle 3:

Umwandlungspunkte von $AlPO_4$ und SiO_2

In der Arbeit von W.R. BECK (8) ist weiterhin bemerkenswert, dass die Kristobalritmodifikation schon unter Umständen weit unterhalb 1000°C gebildet werden kann. Eine gleichzeitige Untersuchung von F.A. HUMMEL (43) bestätigt die Umwandlungspunkte von W.R. BECK weitgehend.

In einer kurzen theoretischen Betrachtung vergleicht A. DIETZEL (21,22) die Verbindung $AlPO_4$ mit Si_2O_7 und fragt, warum das starke Feld des fünffach-positiven Al die AlO_4 -Gruppierung nicht zu AlO_6 aufweitet. Als theoretische Erklärung gibt er an, dass die Verbindung bei AlO_4 -Gruppierung in hoher Symmetrie zu kristallisieren vermag. Als Beweis für diese Auffassung zeigt er in einer anderen

Arbeit (22), dass sich aus der AlF_4 -Schmelze, die im übrigen immer kristallin erstarrt im Gegensatz zu SiO_2 , ein ganz anderer Körper mit abweichendem Röntgendiagramm auskristallisiert, der mit keiner der bekannten AlF_4 -Modifikationen übereinstimmt.

B. WINKHAUS (77) gelingt es dann erstmalig, sowohl chemisch als auch röntgenographisch sämtliche 7 Modifikationen herzustellen, die Debyeogramme zu vermessen und mit den entsprechenden SiO_2 -Diagrammen zu vergleichen. Sie zeigt, dass "ein ungeübter Beobachter das AlF_4 -Diagramm nicht von dem entsprechenden SiO_2 -Diagramm zu unterscheiden vermöge". Bei der chemischen Untersuchung begegnet sie dem gleichen Phänomen wie W.R. BECK (8) und H. SCHLEGEL (2): Die Kristallstruktur der nach der Fällung geblühten Niederschläge ist vom pH der Fällung abhängig. Niedriger pH-Wert ergibt direkt Kristallitstruktur, höherer normalen Verlauf über die Tridymitstruktur.

Da sich das grosse Interesse an AlF_4 in der Hauptsache aus dem sog. Quarz-Ersatz-Problem herleitet, mussten grosse Kristalle gezüchtet werden. H. JANIK und E. KORDES (45) gelang es, millimetergrosse Einzelindividuen auf hydrothermale Wege herzustellen. J.M. STANLEY (66) stellte auf die KORDES'sche Art - ohne jedoch seine Arbeit zu kennen - ebenfalls grosse AlF_4 -Einzelkristalle her. Die Untersuchung des Piezoeffektes brachte jedoch eine Enttäuschung: Der AlF_4 -Quarz besitzt mit grosser Wahrscheinlichkeit keinen Null-Temperatur-Querschnitt und ausserdem einen sehr niedrigen Q-Wert, was ihn als Ersatz für den SiO_2 -Quarz unbrauchbar macht.

Dass die SiSiO_4 - AlF_4 -Analogie eine Grenze besitzt, wenn Fragen des atomaren Aufbaus herangezogen werden, zeigt ausser der obigen Arbeit auch die von B.D. SAKSENA und L.M. FANT (61), die bei einer Ramanuntersuchung weitgehende Verschiedenheit von AlF_4 und SiSiO_4 feststellten.

4. Sonstige Literatur über Aluminiumphosphate.

Um die vielseitige Verwendung der Aluminiumphosphate zu zeigen, sind in der folgenden Tabelle eine grosse Zahl von Arbeiten zusammengefasst, die sich mit seinen katalytischen Eigenschaften beschäftigen.

F. STIZ (69)	Acrolein und NH_3 geben in der Gasphase 3-Picolin
L.v. ERIKSEN (26)	Benzol und Alkohol ergeben Äthylbenzol
F. CONDIGNOLA & M. PIACENZA (19)	Tetrahydrofuran und HCN geben Adipinsrenitril
M. HILBRON & M.R.H. JONES (39)	Äthylcyclohexanol wird bei 270°C zu Äthylcyclohexen
F.A. ASKER & E.R.H. TOWN (5)	Die Ausbeute an Itakonsäure bei der Hydrolyse der Zitronensäure wird auf 52 % erhöht.
W. WHITEHEAD (76)	Alkohol und NH_3 ergibt Amin
A.G. HILL, J.A. SHIFF & A.J. HILL (40)	Alkylierung von Aminen in der Gasphase
H. CLONGK (17)	Desalkylierung von Hydrokohlenwasserstoffen

Tabelle 4:

Organisch-chemische Prozesse mit Al-Phosphaten als Katalysatoren.

Die kurze Aufstellung der Tabelle 4 könnte noch vermehrt werden durch diejenigen Fälle, in denen das Aluminiumphosphat nur als Stabilisator eingesetzt wird. In allen der obigen Beispiele handelt es sich jedoch entgegen den Literaturangaben nie um ein definiertes AlPO_4 .

Eine Reihe von Autoren schlagen Phosphorsäure oder Aluminiumphosphat als Bindemittel für schwer schmelzbare Ziegel ohne Brand vor:

H.F. WEST und J.H. VEALE (75)

J.E. COMEFORO, J.G. BREEDHOSE und H. THURNAUER (20)

Auch keramisches Material sowie Kohle- und Graphitmischungen werden stabiler, wenn Aluminiumphosphat zugegen ist:

Nach R. GASQUARD (34) und J. WOODBORN & R.F. SINCK (78) werden C und SiC hochtemperaturbeständiger, wenn sie mit Aluminiumphosphat behandelt werden.

Nach F. REINHART (60) verkleinert Aluminiumphosphat die Kristallitgrösse des Al_2O_3 .

Einen ähnlichen Effekt erreicht man auch, wenn man nach R.E.B. WAKEFIELD (74) "Al-Sesquiphosphat der keramischen Masse zusetzt".

Beachtung verdient auch eine Untersuchung von G. YAMAGUCHI und M. SHIBATSU (81), die festgestellt haben, dass Glasprodukte aus $\text{MnHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ eine rosa Farbe aufweisen, die von einer amorphen Substanz herrührt, die die gebildeten Al_2O_3 -Kristallite umgibt.

Zum Schluss sei noch als Kuriosum ein deutsches Patent der Blendaxwerke angeführt (10), die Aluminiumphosphat als Zahnpastenzusatz verwenden, um die Korrosivität der Tubenfüllung herabzusetzen.

Theoretischer Teil

=====

A. Allgemeines

=====

Die Fragestellung dieser Arbeit lautete, das von H. SCHLEGEL (2) gefundene merkwürdige Verhalten der von E. ERLIENMEYER (27) beschriebenen Verbindung $\text{AlF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ beim Entwässern näher zu untersuchen und dabei auch festzustellen, warum die Kristallstruktur geglähter Aluminiumphosphate vom pH des Fällungsmediums abhängt. Dabei stellte es sich nach eingehender Durchsicht der Literatur heraus, dass ähnliche Befunde bereits von verschiedenen anderen Autoren, wie B. WINKHAUS (77) und W.R. BECK (8), berichtet worden waren. Ausserdem zeigte es sich zu Beginn der Untersuchungen, dass auch die schon bekannte Darstellung des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, das als Ausgangsprodukt für die Darstellung von $\text{AlF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ benötigt wird, nicht so ohne weiteres hingenommen werden konnte. Es ergab sich daraus folgender Fragenkomplex:

1. Bei Darstellungsversuchen des festen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ stellten sich Störungen ein, die eine ganze Reihe von Versuchen fehlschlagen liessen. Es sollte daher die Bildung des festen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ studiert werden.
2. Bei der Nacharbeit der SCHLEGEL'schen Versuche, das Salz $\text{AlF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ herzustellen, zeigte es sich, dass bei der Darstellung dieses Körpers, der nicht die angegebene Zusammensetzung besitzt, sondern ihr nur nahekommt, noch eine Reihe weiterer ähnlicher Substanzen entsteht, die auch nicht stöchiometrisch gebaut sind. Hier den Grund zu finden und die Befunde zu vertiefen, war die zweite Frage.

Natürgemäss war mit dieser einfachen Fragestellung eine Reihe weiterer Probleme verbunden, hauptsächlich musste bei Nr. 2 die umstrittene Problematik der Aluminiumphosphatlösungen von anderer Seite her neu aufgerollt werden. Es sei daher gestattet die ganze Arbeit in zwei Teile zu teilen:

1. Diejenigen Versuche, die mit der Darstellung des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ zusammenhängen
und
2. alle diejenigen Untersuchungen, die wässrige Lösungen betreffen, die Al und H_2PO_4 enthalten.

B. Versuche mit Lösungen von Al in konzentrierter H_3PO_4

Die Darstellung des $Al(H_2O)_3$ wurde bis heute nur von E. ERLÉNMEYER (27) angegeben. In dieser Arbeit wird von einer Lösung von Al_2O_3 in H_3PO_4 ausgegangen, ohne dass ihre genaue Herstellung angegeben wird. Es wurde nun versucht dieses Ausgangsmaterial

1. durch Auflösen von reinem, frisch gefälltem und angetrocknetem $Al(OH)_3$ in 60% H_3PO_4 und
2. durch Auflösen von reinstem, metallischem Al in 60% H_3PO_4

zu gewinnen. Dabei stellte es sich heraus, dass die geringen Mengen NH_3 (Fällungsmittel), die an dem $Al(OH)_3$ adsorbiert und weder durch Auswaschen noch durch Antrocknen zu entfernen waren, die Bildung des $Al(H_2O)_3$ vermindern konnten. Es musste daher zur Darstellung 2 gegriffen werden. Der Einfachheit halber wurde eine Lösung genau bekannter Konzentration für alle Versuche verwendet, für die im Folgenden der Name "Stamm-lösung" zu verwenden erlaubt sei.

1. Die Stammlösung:

Es ist im Allgemeinen schwer metallisches Al in Lösung zu bringen, am günstigsten ist noch konzentrierte HCl, wobei aber recht lange Zeiten in Kauf genommen werden müssen. Dass es sich in sogar heftiger Reaktion in warmer Phosphorsäure löst, scheint nicht allgemein bekannt zu sein. Den nun folgenden Untersuchungen lag eine Lösung von 12,8 g Reinst-Aluminium in 400 ml etwa 60% Phosphorsäure zugrunde. Sie besitzt folgende Zusammensetzung:

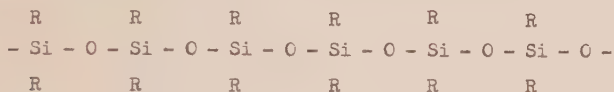
Bestandteil	g	Mol	Molenbruch
$Al(H_2PO_4)_3$	150,95	0,474	0,0312
freie H_3PO_4	195,7	1,995	0,1322
H_2O	229,0	12,730	0,839

Tabelle 5:

Zusammensetzung der Stammlösung.

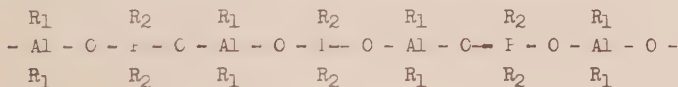
Um von rein formalen Gesichtspunkten her wenigstens einen Anhaltspunkt über die Reaktionsmöglichkeiten des Al mit der Phosphorsäure zu erhalten, wurden folgende Überlegungen angestellt:

Es ist bekannt, dass Al_2O_3 und SiO_2 (siehe Literaturzusammenstellung) isoster sind. Man kann nun mit einer einfachen Formulierung einen grossen Teil der SiO_2 -Chemie zusammenfassen. Schreibt man nämlich für die Si-O-Verbindungen folgendes Schema

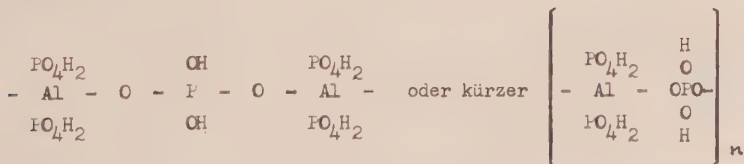


dann bedeutet dies, wenn man sinngemäss für alle R wieder die gleiche Kette von Si-O-Verknüpfungen einsetzt das Entstehen einer Raumgitterstruktur: Man erhält das kristalline SiO_2 . Setzt man dagegen für R einen organischen Rest, dann ergibt sich die Silikonformel, mit $\text{R} = \text{OH}$ entsteht die Metakieselsäure. Sorgt man also durch geeignete Liganden dafür, dass die räumliche Vernetzung unterbleibt, dann erhält man langkettige Gebilde, wie bei den Silikon- und den Metasilikaten nachgewiesen ist.

Verfährt man nun mit dem AlPO_4 analog wie oben angedeutet, dann muss natürlich die Verschiedenheit von Al und P durch zwei verschiedene Reste R_1 und R_2 berücksichtigt werden, da beim AlPO_4 anstelle der periodischen Verknüpfung -Si-C-Si die Atomanordnung -Al-O-P tritt:



Setzt man für R_1 die gleiche Kette wieder ein mit -O-P und für R_2 mit -O-Al als Anfang, und verfährt so bis alle R verschwunden sind, dann erhält man ebenfalls eine räumliche Vernetzung: Es entsteht das mit dem SiO_2 isotype und isostere kristalline AlPO_4 . Es fragt sich nun, ob sich nicht auch hier Liganden finden lassen, die genau wie bei SiO_2 die räumliche Vernetzung verhindern. Schreibt man für $\text{R}_1 = \text{PO}_3\text{H}_2$ und für $\text{R}_2 = \text{OH}$, dann entsteht eine formale Verbindung folgenden Baus:



Selbstverständlich lässt sich aus dieser formalen Betrachtung keinerlei Schluss über den Bindungszustand der einzelnen Kettenglieder aussagen, so dass das Wort "Kette" in Zukunft in dieser Arbeit nur eine räumlich-geometrische Bedeutung haben soll. Dass die Bindungsverhältnisse des AlPO_4 nicht ohne Weiteres auf das SiO_2 übertragen werden können, beweisen die Arbeiten von R. BRILL und A. de BRETTEVILLE (12) und B.D. SAKSENA und M.L. FANT (61), in denen gezeigt wird, dass AlPO_4 gegenüber dem SiO_2 einen grossen polaren Bindungsanteil besitzt.

Auch in einer Arbeit von C.F. CALLIS, J.R. van WAZER und F.G. ARVIN (16) wird eine solche Kettenbildung für möglich gehalten.

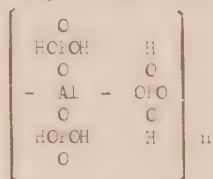
Für den Fall der Stammlösung ergab sich daraus folgendes: Jedes in Lösung gehende Al reagiert mit drei H_2O unter Bildung des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Grundkörpers. Da bei dieser Konfiguration die 4. Koordinationsstelle des Al unbesetzt bleibt, kann man annehmen, dass sich dort einer der restlichen Lösungsgenossen anlagert. Dafür kommen in Frage:



H_2PO_4^- das über das Verhältnis Al zu $\text{H}_2\text{PO}_4 = 1 : 3$ hinaus vorhanden ist,
 H_2O

eine 2. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Gruppe.

H_2PO_4^- scheidet infolge seiner geringen Konzentration aus, H_3PO_4 hat, wie später beschriebene Versuche zeigen, nur geringe Anlagerungstendenz. Es bleibt also nur H_2O und $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ übrig. Dieser letzte Fall erlaubt Kettenbildung der Form:



Wenn nun in der Stammlösung tatsächlich ein Gleichgewicht zwischen obigen Ketten und wasserabgesättigten $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Körpern vorläge, müssten sich die Ketten durch eine schwache, aber beobachtbare Strukturviskosität bemerkbar machen. Diese musste der reinen H_3PO_4 fehlen, sowie ebenfalls einer Na-haltigen Stammlösung aus später zu erörternden Gründen.

Das Ergebnis einer Viskositätsuntersuchung stimmt völlig mit der oben angeführten Anschauung überein: Die Stammlösung zeigt eine geringe, aber deutliche Strukturviskosität, dagegen lassen reine H_3PO_4 und Na-haltige Stammlösung keinen Effekt in dieser Richtung erkennen. *)

*) Es sei an dieser Stelle Herrn Dr. UMSTÄTTER von der Bundesanstalt für mech. und chem. Materialprüfung in Berlin aufs herzlichste gedankt für die Freundlichkeit, die ihm übersandten Lösungen auf Strukturviskosität zu prüfen.

Es sollte nun versucht werden, diesen Effekt auch bei eingedampften Stammlösungen nach bestimmtem Wasserverlust zu messen. Es ergab sich jedoch, dass diese Lösungen nicht über längere Zeit haltbar waren. Diese durch irreversible Änderungen entstandenen Systeme zeigten nun interessanterweise die Erscheinung von Rheopexie, d.h. die Lösung erstarrt bei mechanischer Bewegung, um in Ruhe wieder flüssig zu werden. Rheopektisches Verhalten ist aber eng verknüpft mit der Anwesenheit von kolloiden stark anisotroper Gestalt: F. JULIUSBURGER und A. IIRQUET (Trans. of Farad. Soc. 32, 445 - 1936) z.B. beobachteten Rheopexie an nadelförmigen V_2O_5 -Solen. Die Länge der im Ultramikroskop beobachteten Nadeln betrug 10μ , die Dicke dagegen wurde von den Verfassern als amikronisch (im Ultramikroskop nicht sichtbar) angegeben ($> 1 \mu\mu$). Für den hier vorliegenden Fall dürfte diese Eigenschaft der eingedampften Stammlösungen ein weiterer Beweis für die Kettenhypothese sein, denn ohne die Annahme von derartigen Strukturen ist es nicht möglich das Auftreten von stäbchenförmigen Ultramikronen zu verstehen.

Auch das Auftreten plastischer Massen bei den ätherischen Fällungen, die ja nichts anderes bezwecken sollen, als das Lösungsmittel durch Bindung an den Äther zu entfernen und die gelösten Produkte zu isolieren, deutet auf Polymerisate hin.

2. $Al(H_2PO_4)_3$:

Diese Substanz wurde in kristallisierter Form erstmalig von E. ERLIENMEYER (27) beschrieben. Leider erwähnt der Verfasser nicht die genaue Zusammensetzung der Ausgangslösung, sondern schreibt nur, dass er von einer Lösung von Al in Phosphorsäure im Verhältnis 1 : 5,5 ausging. Die späteren Bearbeiter dieser Stoffklasse stellen die Verbindung entweder nicht dar, wie R.F. JAMES und J.R. SALMON (46) und I.C. BRCSHEER, F.A. SENFESTY und J.F. ANDERSON jr.(13), die nur aufgrund von Dreiecksdiagrammen auf diese Verbindung schliessen, oder sie erwähnen keine experimentellen Einzelheiten, wie H. GUERIN und R. MARTIN (37), sodass die Darstellung dieses relativ einfachen Körpers bis heute nur einmal beschrieben ist.

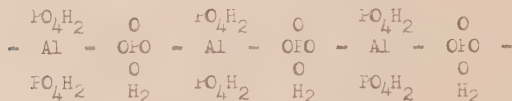
Bei der Darstellung fiel zuerst auf, dass das Rohprodukt immer reproduzierbare Mengen an Phosphorsäure mitschleppte, die erst durch intensives Kochen mit Äther entfernt werden konnten. E. ERLIENMEYER (27) berichtete davon nichts, obwohl er die Verbindung nach dem Absaugen nur mit Äther wäscht, was im Verlaufe dieser Arbeit als unzulänglich erkannt wurde.

Die sechseckige, nadelige Gestalt mit geraden Auslöschungen des kristallinen $Al(H_2PO_4)_3$ liess die Möglichkeit offen, dass es sich um eine hexagonale Substanz handeln könne. Leider sind alle Kristalle so orientiert, dass es unter dem Polarisationsmikroskop nicht möglich war, zu entscheiden, ob das $Al(H_2PO_4)_3$ optisch ein- oder zweiachsig ist. Röntgenaufnahmen nach dem Pulververfahren weisen auf eine sehr grosse Elementarzelle hin, da der grösste beobachtete d-Wert bei

$$d \approx 68,8 \text{ \AA}$$

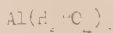
liegt.

Verfolgt man den bei der Stammlösung angeschnittenen Gedankengang, dann muß bei dieser Verbindung ein Bau zugrunde liegen, der etwa folgendes Aussehen hat:



Für diese Annahme spricht folgendes:

1. Eine inselartige Gruppierung der Form:



mit nur drei besetzten Koordinationsstellen ist vom Standpunkt der Werner'schen Theorie recht unwahrscheinlich. Ein derartiger Körper müßte stark instabil sein.

2. Es existiert, wie später gezeigt wird, eine feste Substanz mit dem Atomverhältnis $\text{Al} : \text{PO}_4 = 1 : 3$, die nur bei tiefer Temperatur (- 20°C) bei Anwesenheit von Ether und Ausschluss von Feuchtigkeit etwas beständig ist. Möglicherweise ist dies inselartiges $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.
3. Wenn die Hypothese betreffs der Stammlösung richtig ist, dann liegt es nahe, dass mit steigendem Wasserverlust wegen der kettenabbrechenden Wirkung der Wasser-Moleküle die Ketten wachsen und von einem bestimmten Punkt ab zu kristallisieren vermögen. Einen wichtigen Hinweis auf diese Möglichkeit bringt das Auftreten von Rheopexie bei den gealterten, wasserärmeren Stammlösungen (siehe Seite 13).

Auch die Hygroskopizität des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ist einer näheren Betrachtung wert. Die Verbindungen, die aus Na- und K-haltiger Stammlösung isoliert wurden, enthalten alle pro Al zwei H_2O . Sie sind nicht hygroskopisch, sondern werden es erst nach Wasserentzug bei höherer Temperatur, wenn bemerkbare Wasserverluste eingetreten sind. Gerade bei $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ liegt es nahe, die Koordinationszahl 6 anzunehmen, wobei 2 Koordinationsstellen von 2 H_2O eingenommen werden. Aufgrund dieser Überlegung kann man folgende hypothetische Schlussfolgerung ziehen:

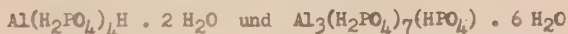
Nach A. DIETZEL (21) soll das starke Feld des fünffach positiven P die AlO_4 -Gruppierung zur AlO_6 -Gruppierung aufweiten, sodass der Fall der Koordinationszahl 4 sogar zur "Merkwürdigkeit" wird. Die kristallinen AlPO_4 -Modifikationen, bei denen ja bekanntlich die Koordinationszahl 4 in Analogie zum SiO_2 vorliegt, sollen entgegen diesem Einfluss dadurch zustande kommen, weil

sie dann in grosser Symmetrie zu kristallisieren vermögen.

Die Anschauung von A. DIETZEL (21) ist nach den Erfahrungen dieser Arbeit in folgender Richtung zu ergänzen: Nach den experimentellen Ergebnissen ist das $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ von L. PAULING (56) bei hoher Temperatur instabil, es bildet sich nach längerem Glühen ohne weitere Zwischenstufe die Kristallmodifikation des AlPO_4 . . . nun hier, infolge der Strukturgleichheit mit SiO_2 , die Koordinationszahl 4 sicher ist, muss ein Übergang $6 \rightarrow 4$ angenommen werden. Das würde bedeuten, dass die Koordinationszahl 6 erst dann Bedeutung gewinnt, wenn auf 1 Al mehr als 1 PO_4 trifft. Mit dieser Anschauung stimmt auch der Befund überein, dass sich die Verbindung $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ am leichtesten unter Zugrundelegung von Kz. 6 formulieren lässt. Ebenfalls ähnliche Verhältnisse sind bei der komplizierten Verbindung $\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ anzunehmen. Dagegen ist der Grundkörper der nicht stöchiometrisch zusammengesetzten $\text{AlPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, formuliert als $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (siehe Seite 36) wiederum am leichtesten mit Kz. 4 aufzufassen, was mit seiner Isosterie mit H_2SiO_3 ebenfalls übereinstimmen würde.

Diese Anschauung würde für das $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ die Kz. 6 nahelegen, was letzten Endes der eingangs entwickelten Kettenhypothese widersprechen würde. Es lässt sich aber zeigen, dass eine Verbindung, die nur aus Al und H_2PO_4 besteht, nicht mit Kz. 6 aufgefasst werden kann, was eine Betrachtung der Struktur des $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ von L. PAULING und J. SHERMAN (56) sofort zeigt: Ohne Brückensauerstoffatome ist eine dichte Packung von 6 PO_4 -Gruppen um 1 Al aus Raumerfüllungsgründen nicht möglich. Aus diesem Grund wird die Kz. 4 gewissermassen als Notlösung gewählt. Ein Hinweis auf die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme ist

1. die Anwesenheit von Wasser in den beiden erwähnten AlPO_4 -Verbindungen



Die Kz. 6 wird hier durch die geringe Grösse des H_2O ermöglicht.

2. Die Hygroskopizität der unter 1 genannten Verbindungen, wenn der Wassergehalt entfernt ist.
3. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, die ein Ausdruck der Instabilität der aufgezwungenen Kz. 4 ist.
4. Der rasche und leichte Übergang des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, beim Erhitzen in das $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, wenn die störenden O-Atome bei der Metaphosphatbildung entfernt sind.

Bei der Hydrolyse ergab sich nun der merkwürdige Befund, dass sich wie oben schon erwähnt aus einem Orthophosphat ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) über ein Metaphosphat ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) wieder ein Orthophosphat (AlPO_4) bildet: Schon H. GUERIN und R. MARTIN (37) haben gefunden, dass sich $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - das sich nach dieser Arbeit

erst bei 250°C bildet, statt bei 180°C, wie bei den genannten Autoren angegeben - langsam über mehrere Zwischenstufen zersetzt. Bei der Nacharbeit wurde nun der Weg auch röntgenographisch und analytisch verfolgt:

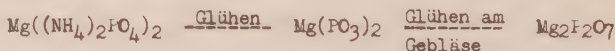
1. Die, allerdings grobe, Pyrolysekurve des festen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ gibt keinen Anhaltspunkt für eine weitere Zwischenstufe zwischen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ und dem erwähnten AlPO_4 , ausser der eines etwas ungenau zusammengesetzten $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Anhand der Röntgenaufnahmen liess sich noch eine Vorstufe mit der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ wahrscheinlich machen, von der aber H. GUERIN und R. MARTIN (37) nichts erwähnen. Trotz der ungenauen Zusammensetzung ist jedoch auf den Aufnahmen ausser der erwähnten Vorstufe das Al-Metaphosphat nach L. LAULING genau zu erkennen.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen der Pyrolyseprodukte des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ oberhalb 400°C zeigen ausser den Linien des $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, denjenigen des AlPO_4 -Kristobalits und Mischungen aus beiden kein weiteres, deutlich unterscheidbares Diagramm.

2. Die von H. GUERIN und R. MARTIN (37) gefundene Instabilität des AlPO_4 bei hohen Temperaturen konnte nicht bestätigt werden. Eine 135 Stunden auf 1000°C gehaltene Probe zeigte nur geringen P_2O_5 -Verlust.

Der unerwartete Befund, dass sich ein Metaphosphat innerhalb von höchstens 50 Stunden bei 1000°C in ein Orthophosphat verwandelt, steht in seiner Art nicht alleig. Betrachtet man die Chemie der Erdalkalimetalle, dann lässt sich eine Parallele finden. Eine Reihe von Erdalkalimetaphosphaten wandelt sich in Pyrophosphate um:

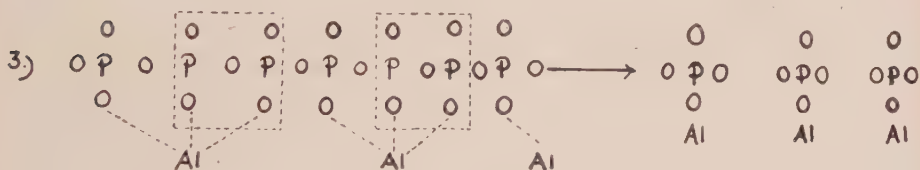
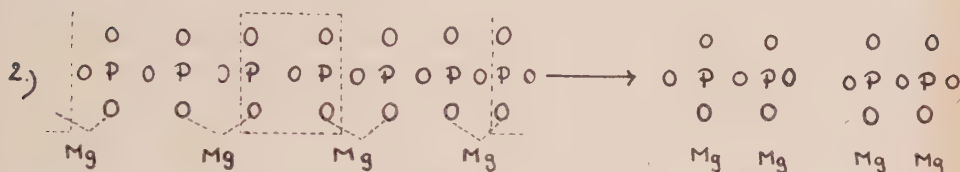
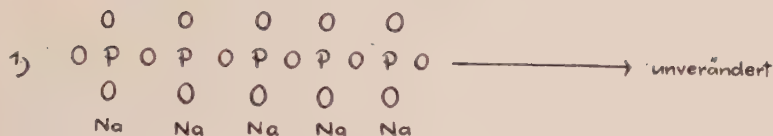
1. H. NEUBAUER (53) fand, dass folgender Übergang stattfindet:



2. D. BALAREW (6) fand, dass $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ wesentlich rascher in $\text{Mg}_2\text{F}_2\text{O}_7$ übergeht, als dieses sich weiter in MgO zersetzt.
3. K.H. SCHÜLLER (63) fand bei Versuchen die Hochtemperatur-Modifikation des $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ zu erzeugen, dass die Schmelze immer mit blättchenförmigen Kristallen überdeckt war, ganz gleich ob sie glasig oder kristallin erstarrte. Eine Analyse ergab:

gef.: P_2O_5 : 55,7 56,0 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ber.: 55,9
(Mol.-Gew. 254)

Dies lässt sich folgendermassen zusammenfassen: Es scheint diejenige Verbindung am glühbeständigsten zu sein, die pro F-Atom 1 Kation besitzt.



Dieses Verhalten erinnert stark an die im Teil B (Seite 26) beschriebenen Eigenschaften der Dihydrogenorthophosphate in Lösung: Auch hier ist der Zustand am stabilsten, bei dem auf 1 p 1 Kation kommt.

Das auf diese Weise aus $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ durch Glühen isolierte AlPO_4 zeigt nun überraschenderweise die Tiefkristallinitstruktur anstelle des erwarteten Tiefquarzes. Wahrscheinlich - der Hoch-Tief-Umwandlungspunkt liegt bei 210°C - wurde bei 1000°C der Hochkristallit gebildet, der sich beim Abkühlen in den metastabilen Tiefkristallit umwandelte.

Eigentlich müsste sich beim Abkühlen AlPO_4 -Quarz bilden, aber aus irgend einem Grund ist diese Umwandlung gesperst: Auch die ERLÉNMYER'schen Körper $\text{AlPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ zeigen, wenn sie aus weniger als 0,2 m Lösung isoliert werden, nach dem Entwässern bei 140°C , die Tiefkristobalitstruktur: O.W. FLÖRKE (30) untersuchte die Hoch-Tief-Umwandlungsanomalien beim SiO_2 -Kristobalit und -Tridymit. Er stellt fest, dass diese Erscheinung auf Gitterfehlstellen zurückgehen kann. Es liegt vielleicht nahe, auch für die starke Bevorzugung des Kristobalittyps im vorliegenden Fall eine Fehlordnung verantwortlich zu machen die für alle Produkte spezifisch zu sein scheint, die aus PO_4 -reicheren Verbindungen erhalten werden.

3. Das Verhalten der Stammlösung beim Eindampfen in Anwesenheit von

Li, Na, K und NH_3 :

Beim Eindampfen der Stammlösung wurde die interessante und völlig unerwartete Beobachtung gemacht, dass die Art und Menge der abgeschiedenen Produkte entscheidend durch die Anwesenheit absichtlich zugesetzter Alkaliionen beeinflusst wird, obwohl diese im abgeschiedenen Produkt nicht enthalten sind.

Kurz zusammengefasst ergab die daraufhin angestellte Versuchsserie folgendes Bild:

Kation, das in der Lösung
zusätzlich anwesend ist:

Abgeschiedenes Produkt:

Li

Die Ausbeute an abgeschiedenen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$
wächst im untersuchten Fall um 20% an.
Das isolierte Produkt ist Li-frei.

Na

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4\text{H} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Nur Spuren von Na enthaltend.

K

$\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HfO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Nur geringe Spuren von K enthaltend.

NH_3

Es bildet sich eine Substanz, die der aus
K-haltiger Lösung gleicht, aber in der Zu-
sammensetzung etwas schwankt.
Das Produkt enthält etwa 2-3% NH_3 .

Tabelle 6:

Zusammenstellung der Ergebnisse des Abschnittes 3.

Es ist völlig unklar, worauf diese indirekte Wirkung der Alkaliionen zurückzuführen ist: Sie rufen einen Effekt hervor, obwohl sie im abgeschiedenen Produkt nicht enthalten sind. Eine hypothetische Erklärung hierfür, die durch einiges experimentelles Material gestützt wird, sei im folgenden gegeben.

Zuerst sei daran erinnert, dass die Stammlösung nach Verlust von etwa 30% ihres Gewichtes ein anderes Lösungsmittel darstellt, da die Gewichtsabnahme ausschliesslich von H_2O getragen wird.

Zusammensetzung der Stammlösung:

	vor dem Eindampfen			nach 30% Gewichtsverlust		
	g	Mol	Molenbruch	g	Mol	Molenbruch
$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	150,95	0,474	0,031	150,95	0,474	0,087
freie H_3PO_4	195,7	1,995	0,132	195,7	1,995	0,356
H_2O	229,0	12,730	0,839	56,3	3,130	0,559
=====	575,65			=====		
				402,95		

Tabelle 7:

Zusammensetzung der Stammlösung vor und nach dem Eindampfen.

Es treffen nach dem Eindampfen 2 H_3PO_4 -Molekeln auf 3 H_2O , was angenähert dem Monohydrat der Phosphorsäure entspricht. In diesem Medium herrschen mit Sicherheit ganz andere Verhältnisse als in wässriger Lösung. Es ist zu erwarten, dass die Basizitätsreihenfolge $\text{Li} - \text{Na} - \text{K}$ erhalten bleibt und sich in diesem Medium folgendermassen äussert: Das nach der Zugabe von LiOH zur Stammlösung sich bildende LiH_2PO_4 bleibt weitgehend undissoziiert, das auf Zugabe von NaOH in der Stammlösung vorhandene NaH_2PO_4 ist dagegen fast völlig dissoziiert. Bei der Einwirkung von K , wie auch von NH_3 , müssen HPO_4^{--} -Ionen eine Rolle spielen, da sonst das Verhältnis $\text{Al} : \text{PO}_4 = 3 : 8$ aus Elektroneutralitätsgründen nicht erklärbar ist. Ihr Zustandekommen ist aber unklar.

Die experimentelle Basis, auf der diese Anschauung aufbaut, sei nun kurz erläutert:

1. Die Ausbeute an kristallinem $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, stieg bei reiner Stammlösung nie über 65% der Theorie, es muss also ein Vorgang eintreten, der nach der eingangs geschilderten Anschauung die Kettenverlängerung verhindert. Auch die experimentelle Erfahrung, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit mit zunehmend auskristallisierter Menge abnimmt, steht damit im Einklang. Der Reaktionsablauf wird bis zum Stillstand verlangsamt. Da das Wasser entfernt ist, bleibt nur die Phosphorsäure als Kettenabbruchsubstanz übrig. Dass sie angelagert werden kann, beweisen die Ätherfällungen, nur ist die Affinität recht klein, aber nachdem 60% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ auskristallisiert sind, ist der Phosphorsäureüberschuss gross genug, die Bildung von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ zum Stehen zu bringen. Die Verunreinigung des rohen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ an mitgeschleppter H_3PO_4 scheint nichts anderes zu sein als die am Ende der Ketten an den Kristallen sitzenden H_3PO_4 -Molekeln, die - wie auch im Falle der Ätherfällung - mit diesem Lösungsmittel entfernt werden können.

2. Dieses Bild ändert sich grundlegend bei Anwesenheit von Li. Ein Teil der freien H_3PO_4 ist in LiH_2PO_4 festgelegt, dadurch wird die oben geschilderte Einwirkung geringer, die Ausbeuten an $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ steigen an.
3. Bei Anwesenheit von Na werden die freien H_2PO_4^- -Gruppen bevorzugt an die freie Koordinationsstelle der $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Gruppe gebunden. Die Affinität ist grösser als bei Anlagerung einer zweiten $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Gruppe, sodass schon in Lösung keine Ketten mehr vorhanden sind, was durch das Fehlen der Strukturviskosität unterstrichen wird (s. Abschnitt 1, Seite 12).
4. Bei Anwesenheit von K (und NH_3) entsteht ein Körper der Zusammensetzung

$$\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$$
 (bei NH_3 mit eingebautem Ammoniak).
5. Die Eigenschaft der eingedampften Stammlösung als nicht-wässriges Lösungsmittel gibt sich dadurch zu erkennen, dass alle aus diesem Lösungsmittel gewonnenen Körper von Wasser der gleichen Temperatur augenblicklich zersetzt werden.

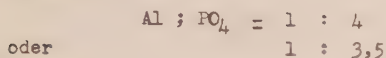
4. Untersuchungen über die Struktur der Stammlösung:

Diese Versuche wurden angestellt, um unter Umständen einen Einblick in die inneren Verhältnisse der Stammlösung von chemischer Seite her zu erhalten. Es sollte versucht werden, durch rasche Wegnahme des Lösungsmittels Substanzen zu isolieren, deren Zusammensetzung über die Struktur des gelösten Aluminiumphosphats der eingedampften Stammlösung Auskunft geben könnte. Zur Entfernung des Lösungsmittels kam nur Äther in Frage, da sich die Aluminiumphosphatverbindungen der Erfahrung nach nicht darin lösen, wohl aber H_3PO_4 , sogar dann noch, wenn sie beträchtlichen Wassergehalt hat.

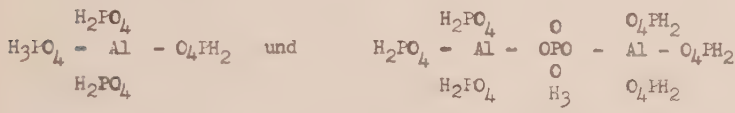
Bei einem orientierenden Versuch wurde das Eindampfen der Stammlösung von 25 Gew.-% um 2,5% von Mal zu Mal bis auf 32,5% weitergetrieben. Bei einer Versuchsreihe geschah die Ätherbehandlung und Fällung in der Kälte bei -15°C , eine andere wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt und die abgeschiedenen Produkte analysiert. Diese Experimente zeigen folgendes:

1. Alle Fällungsprodukte mit Ausnahme des letzten Versuches zeigen ein Verhältnis $\text{Al} : \text{PO}_4 \leq 1 : 3$. Aus Stammlösungen mit einem höheren Wassergehalt als 14 Gew.-% (um weniger als 50 Gew.-% eingedampft) fielen plastische, hochviskose Massen aus.
2. Von kleineren Wassergehalten ab ändert sich das Erscheinungsbild sprunghaft: Die in der Kälte gefällten Produkte zeigen ein anderes Aussehen als vorher, sie werden pulverig.

Die sofort nach der Fällung isolierten, pulverigen Produkte besitzen die Zusammensetzung:

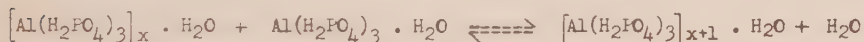


Es wird deshalb vorgeschlagen das Grundgerüst der gefällten Substanzen folgendermassen aufzufassen:



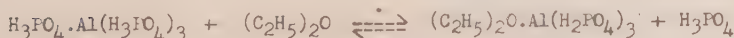
Diese Reaktion der auf 70 Gew.% eingedampften Stammlösung mit dem absoluten Äther lässt folgende Auffassung zu:

Wie eingangs schon betont, ist es wahrscheinlich, dass die in der ursprünglichen Stammlösung angenommenen und durch die Strukturviskosität wahrscheinlich gemachten Ketten in folgendem Gleichgewicht vorliegen:



Beim Eindampfen der Stammlösung, d.h. beim Abdampfen von H_2O , verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten längerer Ketten bis die Kristallisation des festen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ beginnt, das dann als $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot y$ (mit $y \rightarrow \infty$) formuliert werden kann. Bricht man das Eindampfen vor Beginn der Kristallisation ab und versetzt mit absolutem Äther, dann lässt sich der Mechanismus der Fällung und die Natur der abgeschiedenen Produkte folgendermassen verstehen:

1. Bei Zimmertemperatur gefällt, besitzen die durch den Äther abgetrennten Kettenglieder genügend Beweglichkeit, um, sich sofort wieder zusammenzuschliessen. Es entstehen dann hygroskopische, plastische Massen, die alle Züge von Hochpolymeren tragen.
2. Bei -15°C ist die Beweglichkeit der Kettenglieder soweit herabgesetzt, dass sie sich unter Anlagerung irgend welcher Iartner an die 4. Koordinationsstelle stabilisieren können. Beim Erwärmen auf 20°C entweicht der Äther und es entstehen wieder plastische, Polymeren ähnelnde Massen.
3. Die Affinität einer H_3PO_4 -Ätherat-Gruppe zu der freien 4. Koordinationsstelle scheint grösser zu sein als die Affinität des Äthers, sodass sich folgendes Gleichgewicht einstellt:



wobei bei den unmittelbar nach der Fällung isolierten Produkten durch die Anwesenheit der überschüssigen H_3PO_4 das Gleichgewicht weit nach links verschoben ist. Dadurch kommt das Verh. ält nis 1 : 4 und bei Ablagerung zweier $Al(H_2PO_4)_3$ -Gruppen an eine H_3PO_4 das Verhältnis 1 : 3,5 zustande. Die Anwesenheit des Äthers ist unbedingt erforderlich, da sich sonst die Substanz zersetzt. Auch im Vakuum und bei Anwendung ätherlösender Reagenzien wie Gasolin, Benzol oder Äthylalkohol entstehen die polymer-ähnlichen Körper, auch wenn die niedrige Temperatur eingehalten wird.

4. Die Haftfestigkeit des Phosphorsäure-Ätherates ist nicht stark. Reiner absoluter Äther verschiebt das obige Gleichgewicht sofort nach rechts, als Endprodukt erhält man $Al(H_2PO_4)_3$, das nur durch Äther stabilisiert wird und dementsprechend empfindlich ist. Dass es sich bei den Substanzen unmittelbar nach der Fällung nicht um verunreinigte Körper handelt, beweist sowohl ihre Reproduzierbarkeit als auch die langsame asymptotische Abnahme des H_3PO_4 -Gehalts im Waschäther.

Es zeigt sich auch hier, dass das System H_3PO_4 . 1,5 H_2O als besonderes Lösungsmittel wirkt. Mit dieser Tatsache ist man fast versucht an eine Analogie zwischen dem Aquo-System und dem hier vorliegenden "Phosphato"-System folgender Art zu denken:



Diese formale Überlegung erhält besonderes Gewicht, wenn man die aus Na-haltiger Stammlösung auskristallisierende Substanz betrachtet:



Auch die im folgenden besprochene, durch Ätherbehandlung aus NH_3 -haltiger Stammlösung gewonnene Substanz passt in diesen Rahmen.

Ein ganz anderes Bild liefert die Ätherbehandlung bei Anwesenheit von NH_3 in der Stammlösung: In der nun folgenden Tabelle seien die Unterschiede gegenüber den Ergebnissen der NH_3 -freien Stammlösung gezeigt.

<u>Stammlösung ohne NH₃</u>	<u>Stammlösung mit NH₃</u>
Verhältnis Al : PO ₄ der zuerst isolierten Fällungsprodukte:	
1 : 4,0 oder 1 : 3,5 (reproduzierbar)	1 : 4,6 (unreproduzierbar)
Verhältnis Al : PO ₄ des Fällungsproduktes nach mehrmaligem Auswaschen mit Äther:	
1 : 3,0 (sofort nach dem Abtropfen des Äthers)	1 : 4,0 (erst nach kräftigem Luftdurchsaugen)
Löslichkeit in Methanol:	
geht glatt in Lösung	geht nicht in Lösung, wird in unübersichtlicher Weise zersetzt.
Beständigkeit gegen langes kräftiges Durchleiten von Luft :	
zersetzt sich rasch	beständig

Tabelle 8:

Gegenüberstellung der Ätherfällungsversuche aus NH₃-freier und NH₃-haltiger Stammlösung.

Diese überraschende Stabilität der 4. PO₄-Gruppe dürfte auf die Bildung von H₂PO₄-Ionen durch die Anwesenheit des NH₃ zurückzuführen sein, die dann - wie schoß die Existenz des stabilen Al(H₂PO₄)₄H . 2 H₂O zeigt - sehr fest haften.

Da es bei den NH₃-freien, mit Äther gefällten Substanzen infolge ihrer Instabilität nicht möglich war, aus den Analysenwerten zu entscheiden, wieviel Äther gebunden und wieviel zur Stabilität nötig ist, kann dagegen infolge der grösseren Beständigkeit der aus NH₃-haltiger Stammlösung mit Äther gefällten Substanzen etwas ausgesagt werden. Die Werte liegen etwa so, dass sie für eine Formulierung:

Al(H ₂ PO ₄) ₄ H . 2 O(C ₂ H ₅)	gef.: Al: 4,60 4,54 PO ₄ : 63,9 64,3
(Mol.-Gew. 563)	ber.: 4,80 67,5

sprechen. Dies würde eine Analogie zu der aus Na-haltiger Stammlösung isolierten Substanz Al(H₂PO₄)₄H . 2 H₂O, wobei die beiden H₂O durch 2 (C₂H₅)O ersetzt sind. Die Abweichungen der Analysendaten von der Theorie dürften auf das Vorhandensein von NH₃ zurückzuführen sein.

Ein letztes Wort wäre noch über die methanolische Lösung der Fällungsprodukte aus NH₃-freier Stammlösung zu sagen. Ein kurzer Vergleich mit wässrigen Lösungen, die Al- und H₂PO₄-Ionen enthalten, zeigt, dass beide eine Ähnlichkeit besitzen:

1. Bei Temperaturerhöhung scheidet sich in beiden Fällen ein Niederschlag aus, der beim Abkühlen wieder in Lösung geht.

Temperatur der Eintrübung bei $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}/\text{H}_2\text{PO}_4$: 80 - 90°C

Temperatur der Eintrübung bei $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Al}/\text{H}_2\text{PO}_4$: 10 - 20°C

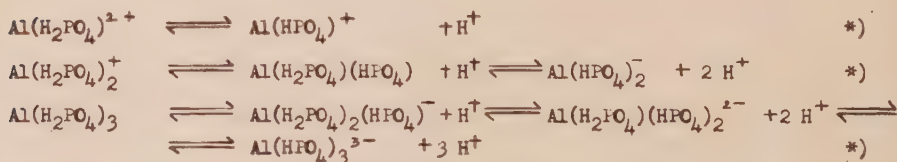
2. Die durch Temperaturerhöhung erhaltenen Fällungsprodukte haben keine stöchiometrische Zusammensetzung. In einigen Fällen ist das Verhältnis $\text{Al} : \text{PO}_4 \approx 1 : 1,5$ reproduzierbar.

C. Das Verhalten wässriger Lösungen,

die Al^{3+} und H_2PO_4^- enthalten.

Die Vorgänge, die sich beim Zusammengeben wässriger NaH_2PO_4 -Lösungen und AlCl_3 -Lösungen abspielen, haben schon früh die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Eigenartigerweise wird das Problem fast immer mit dem der Fe-PO_4 -Lösungen gekoppelt, wohl wegen der analytischen Wichtigkeit der Entfärbungsreaktion der H_3PO_4 auf Eisen. Während aber beim Fe eine Reaktion physiologisch wahrnehmbar ist, sieht man beim Al nichts.

Die saure Reaktion der Al und PO_4 enthaltenden Lösungen war schon lange bekannt (E. ERLÉNMEYER - 27), die Erscheinung des pH-Sprunges bei Zugabe von NaH_2PO_4 zu AlCl_3 -Lösungen wird jedoch erstmalig von O. SVANBERG (72) beschrieben. Von dieser Notiz ausgehend untersuchten N. BJERRUM und C.R. DAHM (9) das System mit Leitfähigkeit- und pH-Messungen näher. Als Ergebnis schliessen die Verfasser auf die wahrscheinliche Anwesenheit von folgenden 3 Komplexen und ihren Folgeprodukten:



Diese Komplexe sollen miteinander im Gleichgewicht stehen und durch Abdissoziation der H^+ -Ionen die saure Reaktion hervorrufen. Die Verfasser berechnen die Gleichgewichtskonstanten für die Verbindungen AlP , AlP_2 und AlP_3 und für die dazugehörigen Dissoziationsreaktionen. Am Schluss ihrer Arbeit geben sie jedoch zu, dass alle Gleichgewichtskonstanten so nahe beieinander liegen, dass die Annahme nur eines vorherrschenden Komplexes, auf der sich die ganze Rechnung aufbaut, nur sehr schlecht erfüllt ist. Deshalb sollen die gefundenen Zahlenwerte nur orientierenden Charakter haben.

*) Diese Gleichgewichte sind in der Veröffentlichung mit AlP , AlP_2 und AlP_3 abgekürzt.

Zu dieser Veröffentlichung ist folgendes zu sagen:

Es wurden 5 der 10 vorliegenden Messungen in 0,1 M Phosphatlösung vorgenommen. Die Berechnung der Ionenstärken nach Debye-Hückel ergibt:

bei Messung 1:	0,142
" " 5:	0,7

Die Verfasser gehen nun bei der Auswertung ihrer Messergebnisse folgendermassen vor: Aufgrund der bekannten Ionenleitfähigkeiten wird die berechnete und die gemessene spezifische Leitfähigkeit verglichen. Mit Hilfe der Differenzen zwischen Theorie und Experiment wird auf die Art der Komplexe geschlossen und deren Konstanten ausgerechnet. Es werden also alle gegenseitigen Beeinflussungen der Ionen vernachlässigt. Diese Vernachlässigung ist aber bei einer Ionenstärke von 0,2 - 0,7 sicher nicht mehr zulässig. Dazu kommt noch, dass die Differenz der Messwerte, auf die die ganze Berechnung aufgebaut ist, nur etwa 10% des gemessenen Wertes beträgt. In dieser Grössenordnung liegt aber der Fehler, der durch die erwähnten Vernachlässigungen eingeschleppt wird. Es nimmt daher nicht wunder, dass bei Versuch 5 die gemessene Leitfähigkeit fast 20% unter der berechneten liegt. Aus diesem Grunde sind die Ergebnisse dieser Versuche recht zweifelhaft.

Als Nächster greift dieses Problem noch K.A. JENSEN (47) auf. Er kommt nach Auswertung seiner Messergebnisse für das FePO_4 zu dem Schluss, dass in der Lösung neben den Ionen Fe , H_2PO_4 , Cl und Na noch kolloidales FePO_4 vorliegen müsse. Dies setzt er in Parallele zu den AlPO_4 -Lösungen, ohne aber näher auf sie einzugehen. Leider fehlen in dieser Arbeit alle experimentellen Angaben.

In jüngster Zeit wurde von R.F. JAMES und J.R. SALMON (46) versucht, irgendwelche Komplexe in Aluminiumphosphatlösungen mit Ionenaustauschern festzuhalten, ein Verfahren, das von ihnen auf das FePO_4 bereits angewandt worden war. Aus den Messungen schliessen sie auf die wahrscheinliche Anwesenheit eines anionischen, nicht näher formulierten Komplexes, der leicht in Al und H_2PO_4 gespalten wird. Im übrigen schliessen sie sich den Anschauungen von N. BJERRUM und C.R. DAHM (9) an.

Es seien nun im folgenden die wichtigsten, experimentell an Al/PO_4 -Lösungen beobachtbaren Erscheinungen zusammengestellt.

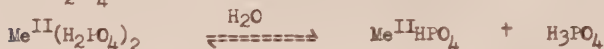
1. Beim Zusammengiessen von Lösungen, die Al und H_2PO_4 enthalten, tritt ein starkes Ansteigen der H -Ionenkonzentration ein (O. SVANBERG), welches weit über die natürliche Hydrolyse der AlCl_3 -Komponente hinausgeht.
2. Beim Erhitzen von Lösungen, die sowohl Al als auch H_2PO_4 enthalten, treten Niederschläge auf, die beim Erkalten wieder in Lösung gehen (R.F. JAMES und J.E. SALMON).
3. Bei längerem Kochen dieser Lösungen ändert der entstandene Niederschlag seine Gestalt, wird grobkörnig und geht nach dem Erkalten

nicht mehr in Lösung (E. ERLIENMEYER). Die Zusammensetzung dieser Körper entspricht nicht stöchiometrischen Verhältnissen (E. ZIRN-GIEBL - 4 -).

4. Die Lösungen von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ zeigen eine bemerkenswerte Pufferwirkung im Gebiet von $\text{pH} = 2,0 - 3,0$ (L. MILLER - 51 -).

Vergleicht man das Verhalten der Dihydrogenorthophosphate der 1. und 2. Gruppe des ISG in wässriger Lösung, dann findet man eine Ähnlichkeit mit dem Glühverhalten der Metaphosphate, wie sie auf Seite 16 - 17 beschrieben ist. Es scheint auch hier diejenige Gruppierung angestrebt zu werden, die 1 Me auf 1 PO_4 enthält:

$\text{Me}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4$ wird von Wasser nicht verändert.



Fast zwingend folgt daraus:

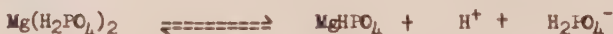


(Me^{I} = Alkalimetall, Me = Erdalkalimetall)

Dazu kommt, dass die Erdalkali-Hydrogenphosphate strukturell durch ihre Ähnlichkeit mit den Sulphaten begünstigt sind, was beim CaHPO_4 soweit geht, dass sogar die Gitterkonstanten gleich sind (s. Strukturbericht). Beim AlPO_4 ist der Fall noch deutlicher, SiO_2 und AlPO_4 sind strukturgleich. Wendet man diese Gesichtspunkte auf das vorliegende Problem an, dann ergibt sich für das Verhalten gegen Wasser mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Gleichgewicht folgender Art:

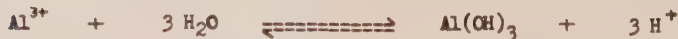


analog:



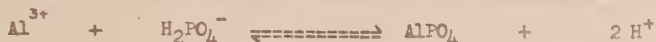
Wenn sich diese Reaktion in wässriger Lösung abspielt, dann müsste das gebildete AlPO_4 infolge seiner Unlöslichkeit im Gleichgewicht in kolloidaler Form vorliegen.

In Analogie hierzu findet sich bei der Hydrolyse anderer Al-Salze z.B. von AlCl_3 kolloidal verteiltes $\text{Al}(\text{OH})_3$, welches in bekannter Weise am Gleichgewicht teilnimmt.

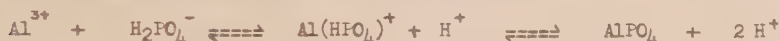


Das ebenfalls analoge Verhalten des Fe zeigt sich an der Farbverschiebung von braun nach hellgelb, wenn der pH-Wert absinkt, wobei es zu Konzentrationsverminderung des kolloidal gelösten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kommt.

Wenn der oben angeführte Gedankengang richtig ist und die beiden erwähnten Analogien zutreffen, dann müsste in jeder wässrigen Lösung, die Al^{3+} und H_2PO_4^- enthält, vorzugsweise ein Gleichgewicht folgender Art zu finden sein:



Die folgende Diskussion der Messergebnisse zeigt, dass man qualitativ alle, quantitativ die meisten der Erscheinungen mit dieser Annahme ohne weitere Zusätze beschreiben kann. Aus den Ergebnissen einiger Untersuchungen ist zu entnehmen, dass sich die Bildung des AlPO_4 über eine Zwischenstufe hin vollzieht. Der gesamte Vorgang sei daher so formuliert:



wobei aber betont sei, dass die Zwischenstufe nicht experimentell zu fassen war. Es wurden nun, um diese theoretischen Vorstellungen zu untermauern, folgende Versuche unternommen:

1. Messung der Leitfähigkeit von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen von 0,2 m bis 0,00132 m.
2. Messung des pH der verdünnten Lösungen von Ziffer 1.
3. Elektrometrische pH-Titration von 0,1 m, 0,066 m und 0,033 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung mit 0,1 n NaOH.
4. Abhängigkeit des pH-Wertes von der Temperatur bei 0,1 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.
5. Abhängigkeit der Zusammensetzung der durch Kochen erzeugten Niederschläge aus $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen von pH und Konzentration und ihre Veränderungen bei Wasserabgabe.
6. Abhängigkeit des Tyndalleffektes einer wässrigen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung von der Zugabe von 0,1 n NaOH.

1. Die Leitfähigkeitsmessungen:

Der experimentell bestimmte Grenzwert der Leitfähigkeit für wässrige $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen bei unendlicher Verdünnung liegt bei:

$$\Lambda_{\infty, \text{exp.}} = 700 \pm 70 \quad (25^\circ\text{C})$$

Bei vollständigem Umsatz nach der Gleichung:



errechnet sich ein Grenzwert von:

$$\sqrt[3]{\frac{K}{K_{\text{ber.}}}} \rightleftharpoons 2 \sqrt[3]{K_{\text{ber.}}} + 2 \sqrt[3]{K_{\text{ber.}}} \rightleftharpoons 771,4 \quad (25^\circ\text{C})$$

Der Quotient von berechneter und gemessener Leitfähigkeit geht mit steigender Verdünnung gegen 1:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\kappa_{\text{gem.}}}{\kappa_{\text{ber.}}} = 1$$

2. pH-Messungen:

Die pH-Messungen im Verein mit der bekannten Konzentration der obigen Lösungen gaben die Möglichkeit eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten durchzuführen. Sie wurde zu

$$K \rightleftharpoons \frac{(\text{AlPO}_4) (\text{H}^+)^2}{(\text{Al}^{3+}) (\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \rightleftharpoons (0,098 \pm 0,029) \cdot 10^{-3} \quad \text{für } 25^\circ\text{C}$$

gefunden. Die zum Vergleich berechneten Werte nach Komplexen von N. BJERRUM und C.R. DAHM (9) zeigen

1. keine Konstanz über das ganze Gebiet,
2. alle Werte über 1, was schon rein durch die Erfahrung widerlegt ist.

Die mögliche Zwischenstufe macht sich in dieser Rechnung nicht bemerkbar, da sie im Gesamtprozess herausfällt.

Aus der Gleichgewichtskonstanten errechnet sich eine Grundreaktionsaffinität von

$$\Delta G \rightleftharpoons - 5,5 \text{ Kcal bei } 25^\circ\text{C}$$

Diese negative Affinität ist wahrscheinlich auf die starke Hydratation des Al-Ions zurückzuführen, die bei der Bildung des AlPO_4 mindestens teilweise zerstört werden muss.

Aus den gemessenen pH-Werten, den bekannten Konzentrationen und der Gleichgewichtsformulierung wurde nun eine "ideale" Leitfähigkeit berechnet, d.h. unter Zugrundelegung der Äquivalentleitfähigkeiten der einzelnen Ionen und ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung. Der Quotient der so berechneten und der gemessenen Leitfähigkeit, der als Leitfähigkeitskoeffizient des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ aufzufassen ist, hat

1. eine Konzentrationsabhängigkeit, ähnlich dem Aktivitätskoeffizienten des $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$ (s. Tafel 3c)

und

2. geht mit sinkender Konzentration gegen 1.

Dies beweist, dass die oben angegebene Auffassung zu Recht besteht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der Annahme des Gleichgewichts



die pH-Erscheinungen an verdünnten $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ beschrieben werden können.

3. Elektrometrische Titration von wässrigen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen:

Es existieren schon eine ganze Reihe von pH-Messungen der Aluminiumphosphat-Lösungen und Untersuchungen über die Abhängigkeit der Zusammensetzung ihrer Niederschläge vom pH des Fällungsmediums: A. PUGH (58), S. OSUGI, S. YOSHI und N. NISHIGAKI (55), T. GARDER (32), L. MILLER (51) und M. von WRANGEL und E. KOCH (80). Alle Verfasser gingen von AlCl_3 -Lösungen und $\text{Na}(\text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösungen aus, die so gemischt wurden, dass $\text{Al} : \text{PO}_4 = 1 : 1$ war. Dann wurden die bei verschiedenen pH entstehenden Niederschläge untersucht. Der Zweck dieser vorwiegend agriculturchemischen Arbeiten war es ein Bild über die im Boden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ton und Phosphorsäure ablaufenden Vorgänge zu erhalten. Ihr Ergebnis lässt sich kurz mit folgenden Angaben aus den zitierten Arbeiten umreißen:

Arbeit von A.J. PUGH (58)

pH	Al_2O_3 gesamt	Al_2O_3 in Lsg.	Al_2O_3 gefällt	P_2O_5 gefällt	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$ gefällt
6,1	34,1	4,2	29,9	23,7	1,75
6,6	34,1	2,8	31,3	21,8	1,99
6,4	34,1	5,2	28,9	31,2	1,29
5,0	34,1	1,4	32,7	36,8	1,23
4,9	34,1	-	34,1	44,6	1,00

(Im Original sind leider keine Gewichtsbezeichnungen angegeben)

Veröffentlichung von L. MILLER (51):

pH = 4,5	vollständige Fällung des Al, Zusammensetzung des Niederschlags Al : PO_4 - 1 : 1.
pH grösser als 4,5	PO_4 wird gegen OH ausgetauscht
pH grösser als 7,5	auch Al geht in Lösung.

Die japanischen Autoren (55) geben einen Bereich von 4,07 bis 6,93 pH für das Löslichkeitsminimum an.

Allen diesen Arbeiten gemeinsam ist die Klage über die Schwierigkeiten der Handhabung von AlPO_4 -Niederschlägen, einesteils wegen ihrer schlechten Filtrierbarkeit, andererseits wegen der leichten Bildung kolloidaler Lösungen. Es nimmt Wunder, dass gleichzeitig von A. BLUMENTAL (11) eine Methode zur Fällung von AlPO_4 beschrieben wird, die sich durch ihre gute Filtrierbarkeit auszeichnet. Man gewinnt den Eindruck, dass Aluminiumphosphat-Niederschlag nicht gleich Aluminiumphosphat-Niederschlag ist. Diese gegenteiligen Meinungen ziehen sich wie ein roter Faden durch die Diskussion der analytischen Verwendung des Aluminiumphosphats (A. LEJEUNE - 48 -).

Zum pH wässriger $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen ist aufgrund der vorliegenden Untersuchungen folgendes zu sagen:

Die elektrometrische pH-Titrationskurve, die an $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen verschiedener Konzentration durchgeführt wurden, stehen ebenfalls mit der auf Seite 26 formulierten Gleichung in Einklang. An der pH-Kurve kann man folgende Gebiete unterscheiden (s. Tafel 1a, Seite 30a):

I von pH = 2,25 - 4,5:

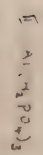
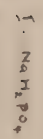
Titration des freien H-Ions. Infolge Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts bleibt der pH-Wert weitgehend erhalten (Pufferwirkung). Das Auftreten des Niederschlags ist mit keiner merkbaren Veränderung des pH-Wertes verbunden, was in diesem Falle zu erwarten ist. Im ersten Teil dieses Gebietes befindet sich ein deutlicher Knick, der reproduzierbar auftritt. Er deutet möglicherweise im Verein mit den Ergebnissen der Trübungsmessung (stetiger Anstieg der Trübung an dieser Stelle) auf eine vorgelagerte Reaktion hin.

II von pH = 4,5 - 8,5:

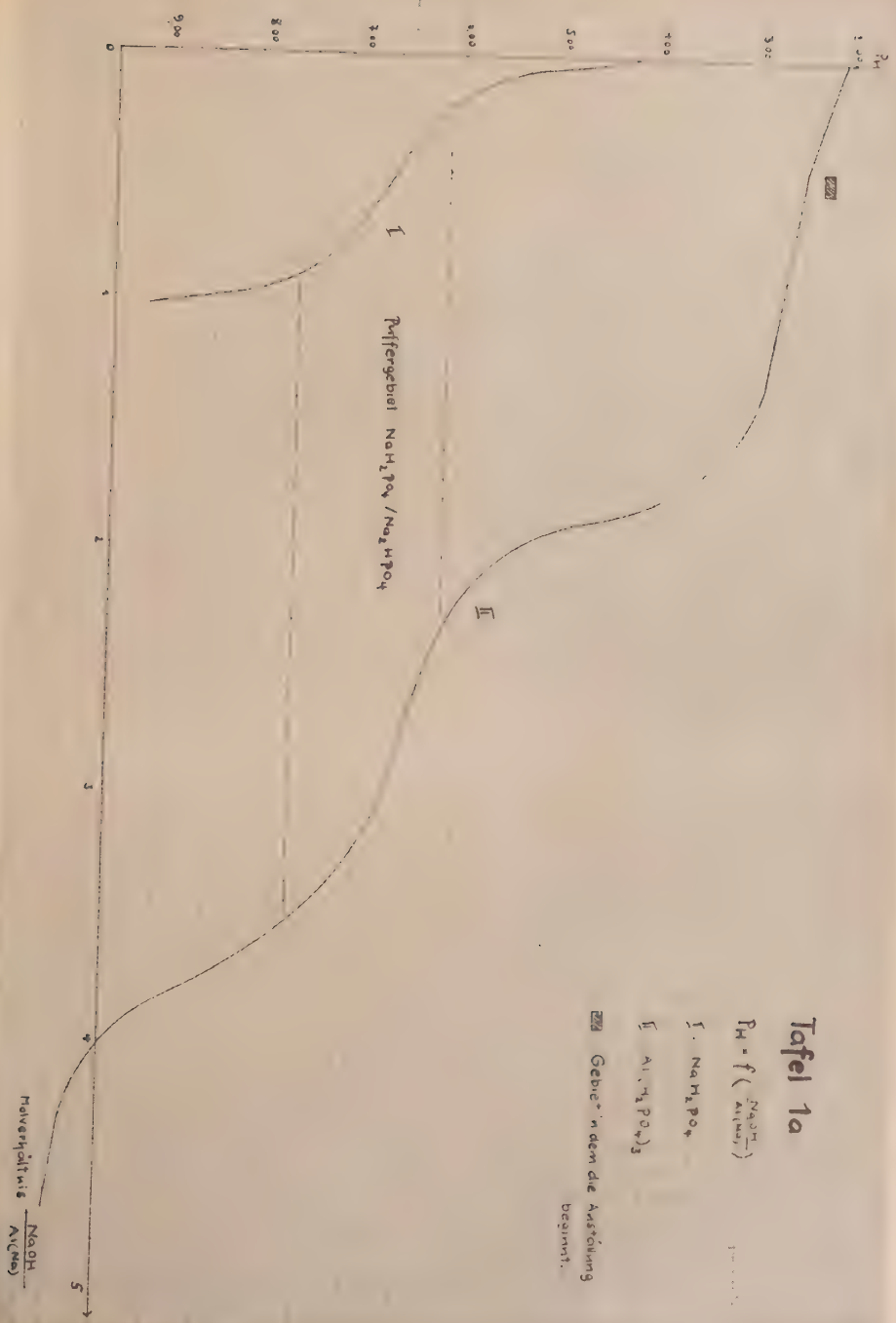
beim Verhältnis Na : Al = 1,9 liegt der Wendepunkt der Kurve, hier sind die 2 H-Ionen der Umsetzungsgleichung titriert, darauf folgt die Titration der zweiten und dritten H_2PO_4 -Gruppe des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Bei pH = 8,5 liegt der nächste Wendepunkt.⁴ In Tafel 1a ist gestrichelt das Puffergebiet $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ angegeben. Man erkennt, dass die NaH_2PO_4 -Kurve in diesem pH-Gebiet ähnliche Eigenschaften zeigt wie die $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Kurve.

Tafel 1a

$$pH = f \left(\frac{[NaOH]}{[Al(III)]} \right)$$



276 Gebiete, indem die Auflösung bestimmt.

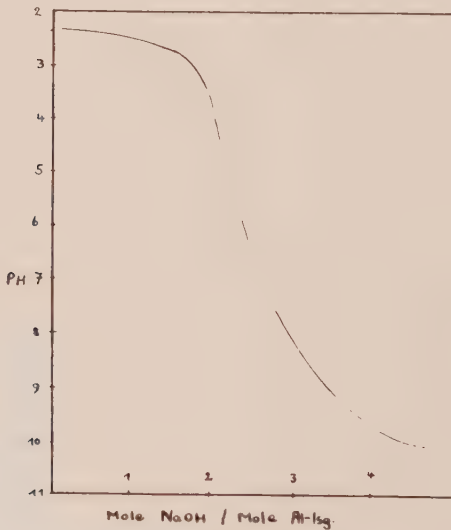


III von pH = 8,5 an aufwärts:

jetzt tritt eine langsame Bildung von Aluminat ein. Der Kurvenverlauf wird unübersichtlich.

Die Abweichungen von ganzzahligen Werten bei dieser pH-Titration sind offenbar auf die gleichzeitige Anwesenheit eines sehr oberflächenaktiven Niederschlages zurückzuführen, der durch Adsorption einen Teil der H-Ionen der momentanen Titration entzieht. Dies wird durch die beobachtete Abhängigkeit des pH von der Tropfgeschwindigkeit (s. Seite 73) nahegelegt.

Die hier gewonnene Titrationskurve deckt sich mit den Befunden von L. MILLER (51). Auch er findet einen Wendepunkt bei der Zugabe von NaOH zu einer $\text{AlCl}_3/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung beim Verhältnis $\text{NaOH} : \text{AlCl}_3 = 2 : 1$. Da in der zitierten Arbeit aber das Verhältnis $\text{Al} : \text{PO}_4$ in der Ausgangslösung 1 : 1 war, ist der weitere Kurvenverlauf anders.



Elektrometrische Titration

von $\frac{\text{AlCl}_3}{\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4}$ mit NaOH

4. Temperaturabhängigkeit des pH einer $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung:

Um einen Einblick in den Mechanismus der temperaturabhängigen, reversiblen Fällung zu gewinnen, wurde die Abhängigkeit des pH von der Temperatur untersucht. Es zeigte sich, dass nur eine kleine pH-Erniedrigung eintrat, gleichgültig, ob ein Niederschlag auftrat oder nicht. Dieser Befund sei folgendermassen gedeutet:

Nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K === \frac{(\text{AlPO}_4)(\text{H}^+)^2}{(\text{Al}^{3+})(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

lässt sich ein Anwachsen der AlPO_4 -Konzentration ohne Erhöhung der H-Ionen-Konzentration nur einsehen, wenn K grösser wird. Der Mechanismus dieser eigenartigen Erscheinung wird im Einklang mit dem Experiment am leichtesten so verstanden: Wie später gezeigt wird (s. Seite 35), lässt sich aus thermodynamischen Überlegungen ableiten, dass K stark temperaturabhängig sein muss. Das Gleichgewicht verlagert sich, bei K grösser als 1, weit nach rechts, sodass Aluminiumphosphat ausfällt. Schon bei der elektrometrischen pH-Titration ergab sich, dass diese Niederschläge stark oberflächenaktiv sind. Es ist also anzunehmen, dass sich dem normalen Gleichgewicht



noch ein zweites Gleichgewicht



überlagert. Anscheinend ist bei reinem kolloidalem AlPO_4 dieses Adsorptionsgleichgewicht besonders stark nach links verschoben. Mit Anwachsen der Konzentration des AlPO_4 durch die temperaturbedingte Erhöhung der Gleichgewichtskonstanten wächst dessen Oberfläche und damit die Menge der adsorbierten H-Ionen. Das Adsorptionsgleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur naturgemäss nach rechts, sodass sich Anwachsen der Oberfläche und Verringerung der Adsorption vermutlich so überlagern, dass nur ein geringes Zunehmen der freien H-Ionen beobachtet wird. In der obigen Gleichgewichtsformel ist dann anstelle des $(\text{H}^+)^2$ ($K \cdot \text{H}^+_{\text{ads}}$)² zu setzen, mit dem Zusatz, dass K eine temperaturabhängige Konstante ist. K und H_{ads} können sich leicht so ändern, dass ihr Produkt nahezu konstant bleibt.

Diese Überlegung erklärt auf einfache Weise die strenge Reversibilität der Erscheinung, denn die Zurückbildung des AlPO_4 -Gleichgewichts wird durch die in unmittelbarer Nähe des AlPO_4 -Aggregats adsorbierten H-Ionen wesentlich erleichtert. Altert das Kolloid dagegen - z. B. beim Kochen -, dann wird der grösste Teil der H-Ionen frei, was auch als grosser pH-Sprung experimentell beobachtet wurde. Wahrscheinlich werden nicht alle H-Ionen frei, sodass der geringe zurückbleibende Teil H_2PO_4^- -Ionen als Gegenionen festhält: Dies würde die beobachtete, nicht stöchiometrische Zusammensetzung der durch Kochen erzeugten Niederschläge erklären.

5. Produkte, isoliert durch Kochen wässriger $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen:

Aus der Literatur waren bisher über Fällungen aus Lösungen, die Al- und H_2PO_4 -Ionen enthalten, herbeigeführt durch Kochen oder durch Behandeln auf dem siedenden Wasserbad, nur die Angaben von E. ERLÉNMEYER (27) und R.F. JAMES und J.R. SALMON (46) zu entnehmen. Es war von vornherein sicher, dass diese Fällungen in irgend einem Zusammenhang mit den reversiblen, bei Temperaturerhöhung auftretenden Niederschlägen dieser Lösungen standen. E. ZIRNGIEBL (4) hatte bereits festgestellt, dass die Körper, die auf die ERLÉNMEYER'sche Darstellungsweise erhalten wurden, keine stöchiometrische Zusammensetzung zeigten. Die folgenden Versuche sollten daher einen Überblick über dieses recht verwickelt erscheinende Problem ermöglichen.

Um Missverständnissen vorzubeugen, möge es erlaubt sein, in diesem Teil folgende Nomenklatur zu benutzen:

Reversible Niederschläge

Niederschläge, die durch Erwärmen von Lösungen entstehen, die Al- und H_2PO_4 -Ionen enthalten, und beim Abkühlen wieder in Lösung gehen.

ERLÉNMEYER'sche Körper

Niederschläge, die durch längere Behandlung aus denselben Lösungen bei erhöhter Temperatur entstehen und nach dem Abkühlen nicht mehr in Lösung gehen. Als Formel sei für diese Substanzen die Formulierung



gemäss dem Nomenklaturvorschlag von H. REMY (Z.f. angew. Chemie 68, 612 - 1956) für nichtstöchiometrische Zusammensetzungen gewählt.

a. Abhängigkeit der Zusammensetzung der ERLÉNMEYER'schen Körper $\text{AlPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

vom pH der Ausgangslösung:

In den Niederschlägen, die durch Kochen einer 0,05 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung über 3 Stunden erzeugt werden, vergrössert sich das Verhältnis Al : PO_4 bei sinkendem pH-Wert der Ausgangslösung von 1 : 1,13 auf 1 : 1,03 um anschliessend wieder kleiner zu werden. Eine eindeutige Abhängigkeit der Fällungszusammensetzung vom pH ist nicht erkennbar.

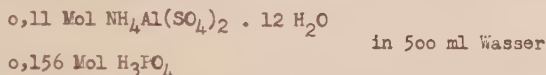
b. Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Konzentration:

Bei regelmässig steigender Konzentration des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ in der Ausgangslösung wird das Al : PO_4 -Verhältnis in den ERLÉNMEYER'schen Körpern buchstäblich einmal kleiner und einmal grösser. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist nicht eindeutig von der Konzentration abhängig. Dagegen steigt die Ausbeute von 0,22 g bei 100 ml 0,1 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung auf 1,97 g (das Neunfache !) bei 100 ml 0,2 m. Dies bedeutet zusammen mit dem röntgenographischen Befund (s. Seite 37) und der Beobachtung bei der Trübungsmessung (s. Seite 38), dass der Fällungsmechanismus wechselt.

c. Nacharbeit der Ergebnisse von R. F. JAMES und J. R. SALMON (46) und

E. ERLÉNMEYER (27):

E. ERLÉNMEYER erhält durch Kochen von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ in der zwanzigfachen Menge Wasser, entsprechend einer 0,157 mm Lösung, einen Niederschlag, dem er die Zusammensetzung $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zuschreibt. Die Substanz soll sich aus heisser Lösung abscheiden, in kalter aber wieder in Lösung gehen. Eine ähnliche Angabe machen R. F. JAMES und J. R. SALMON (46). Allerdings ist ihre Ausgangslösung ganz anders zusammengesetzt:



Diese Mischung wird solange mit NaOH versetzt bis ein bleibender Niederschlag auftritt und dann auf dem Wasserbad mehrere Tage erwärmt. Auch hier ist die Rede von einem negativen Löslichkeits-Temperatur-Koeffizienten.

Diese Befunde beider Autoren konnten weder in analytischer noch in theoretischer Hinsicht bestätigt werden:

1. Die Zusammensetzung der durch Kochen erhaltenen Niederschläge nach E. ERLÉNMEYER und R. F. JAMES und J. R. SALMON zeigten von den theoretischen Werten für $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhebliche Abweichungen:

$\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ theor.:	Al: 17,1	PO_4 : 60,1	H_2O : 22,8
gef. nach E. ERLÉNMEYER:	17,1	62,0	19,8
gef. nach R. F. JAMES & J. R. SALMON:	12,9	50-55	29-30

2. Von einem negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit kann nicht die Rede sein, denn alle diese Körper sind zum Teil nicht einmal in kalten Säuren löslich.

d. Die nichtstöchiometrische Zusammensetzung der ERLÉNMEYER'schen Körper:

Sie kann durch folgende Ursachen begründet sein:

1. Verunreinigung durch anhängende oder adsorbierte H_3PO_4 .
2. Einheitliche Substanzen komplizierter, aber stöchiometrischer Zusammensetzung.
3. Kristallbau-Fehlordnung grossen Ausmasses.

Im Falle 1 müssten die ERLÉNMEYER'schen Körper nach dem Behandeln mit H_2O eine andere Zusammensetzung besitzen als vorher. Dies ist nicht der Fall, damit scheidet 1 aus.

Um zwischen Fall 2 und 3 unterscheiden zu können, wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen der verschiedensten ERLÉNMEYER'schen Körper untereinander verglichen. Im Falle 2 müsste zumindest eine geringe Abhängigkeit der Diagramme von der Zusammensetzung festzustellen sein. Bei Fall 3 müssten vor allem die Linien mit hohen Glanzwinkeln stark verbreitert sein.

Alle ERLÉNMEYER'schen Körper zeigen ein und dasselbe gut charakterisierte Röntgendiagramm, sodass Fall 2 mit Sicherheit auszuschliessen ist. Ein Hinweis, dass Fall 3 vorliegen könnte, dürften die diffusen Ringe sein, die bei allen Aufnahmen dieser Substanzen auftreten, vor allem bei den Produkten nach R.F. JAMES und J.R. SALMON (46).

e. Zusammenfassende Schlussfolgerung:

Wie auf Seite 32 gezeigt wurde, muss beim Erwärmen der Al - und H_2PO_4 -Ionen enthaltenden Lösungen eine Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



erfolgen. Diese Temperaturabhängigkeit lässt sich vielleicht auf folgende Ursachen zurückführen: Bei der Bildung des AlPO_4 in der Lösung muss die starke Hydrathülle des Al -Ions zerstört werden. Dies bedeutet zweifellos eine Zunahme der Entropie, da die im kleinen Raum um das Al -Ion festgehaltenen H_2O frei werden. Nach thermodynamischen Gesichtspunkten ist mit der daraus resultierenden positiven Reaktionsentropie eine Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten im Sinne einer Vergrößerung verbunden.

Da sich der pH-Wert bei steigender Temperatur nicht ändert (s. Seite 32), muss die Konzentration des AlPO_4 sehr stark ansteigen, sodass Flockung eintritt, bei der Abkühlung geht die Konstante auf ihren ursprünglichen Wert zurück und der Niederschlag verschwindet wieder.

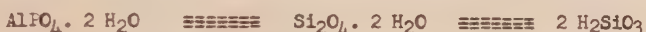
Kocht man die Lösung dagegen längere Zeit, so tritt eine Alterung der Flockung ein und das System wird vollständig gestört.

1. Die Fähigkeit des Niederschlages, wieder in Lösung zu gehen, geht verloren.
2. Die abgekühlten Lösungen zeigen nach dem Entfernen des nun unlöslich gewordenen Niederschlages eine um das Dreifache angestiegene H -Ionenkonzentration, da ja das Gleichgewicht nach Entfernung des AlPO_4 neu gebildet werden muss.
3. Die Niederschläge müssen keine stöchiometrische Zusammensetzung haben, da während der Alterung, die ja nichts anderes darstellt als eine Kristallisation, Fremdatome in grosser Menge mit eingebaut werden können, was von vielen schlecht erfassbaren Umständen abhängt.

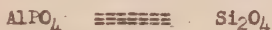
So ist das von TRAVERS und PERRON (73) gefundene "sekundäre Salz" $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_2$ nach der von den Autoren angegebenen Darstellungsweise wahrscheinlich nichts anderes als besonders stark gestörtes AlPO_4 .

Wie die röntgenographische Untersuchung zeigt, haben sämtliche Niederschläge trotz verschiedener Zusammensetzung das gleiche Debye-Scherrer-Diagramm, es liegt also überall die gleiche Grundsubstanz vor, die nur durch zusätzlichen Einbau von PO_4 und manchmal auch H_2O gestört ist. Diese "Störstellen" sind aber so fest, dass sie durch mehrstündiges Kochen mit Wasser nicht entfernt werden können.

Bei den ERLENMEYER'schen Körpern handelt es sich vermutlich im Idealfall um $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Existenz der Verbindung $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wird vielleicht durch folgende Isosterie nahegelegt:



wobei auch gleichzeitig die Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen in ein besonderes Licht rückt. Der Hauptunterschied wäre die grosse Kristallisationsneigung des $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gegenüber dem H_2SiO_3 , ein Unterschied, der auch in der lang bekannten und gut untersuchten Isosterie



sehr deutlich zum Ausdruck kommt.

Das Verhalten wässriger $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen wirft auch ein besonderes Licht auf die eingangs diskutierte Frage, dass AlPO_4 -Niederschlag nicht gleich AlPO_4 -Niederschlag ist: Nach den nunmehr vorliegenden Untersuchungen kann man schliessen, dass die kolloidalen AlPO_4 -Produkte vor der Fällung im Solzustand bereits vorstrukturiert sind:

Die rasche Alterung (Kristallisation) beim Kochen bei 100°C deutet darauf hin, dass schon eine gewisse Vororientierung im Kolloid stattgefunden haben muss, denn eine Umwandlung einer amorphen Substanz in eine Substanz mit deutlich kristallinem Verhalten ist in so kurzer Zeit (2-3 Stunden) und bei der Temperatur von 100°C unwahrscheinlich. Die meisten der durch Kochen von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen erzeugten Niederschläge ergeben gut ausgeprägte Debye-Scherrer-Diagramme.

Dagegen können "abgeschreckte" Fällungen, die durch Vermischen von Acetatgepufferten NaH_2PO_4 -Lösungen mit AlCl_3 -Lösungen erhalten werden, keine Struktur zeigen, da sie keine Zeit haben eine solche auszubilden.

Schon diese Überlegung zeigt, dass ein AlPO_4 -Niederschlag aus schwach saurer Lösung (pH etwa 5-6) anders aussehen muss, als ein AlPO_4 -Niederschlag aus stark saurer Lösung.

Diese Tatsache scheint auch vom rein chemischen Standpunkt aus nicht verwunderlich. Bei niedrigem pH-Wert liegt das Al-Ion als solches vor, das Gleich-

gewicht:



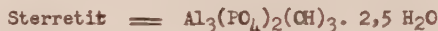
kann sich leicht und ohne Schwierigkeit einstellen.

Bei höherem pH-Wert liegt das Al-Ion zum Teil bereits als $\text{Al}(\text{OH})_3$ in kolloidaler Lösung vor, sodass recht verwickelte Verhältnisse eintreten, wenn man eine Acetat-gepufferte NaH_2PO_4 -Lösung zu einer AlCl_3 -Lösung fügt. Diese Komplikationen werden recht deutlich durch die Untersuchung von C.V. COLE und M.L. JACKSON (18), die aufgrund von elektronenmikroskopischen Untersuchungen berichten

Aluminiumphosphat, gefällt bei pH = 3,8 zeigt nach einigem Tempern Variscit-Struktur:



Aluminiumphosphat, gefällt bei pH = 5,6 zeigt nach einigem Tempern Sterretit-Struktur:



Hier ist also eine erhebliche Menge von OH-Resten mit eingebaut. Auch diese Betrachtung zeigt, dass die Zusammensetzung und damit die Gestalt der Niederschläge aus Lösungen, die Al- und H_2PO_4 -Ionen enthalten, vom pH sehr stark beeinflusst wird, wenn sie in der Kälte gefällt werden.

Noch eine andere Frage dürfte damit beantwortet sein: B. WINKHAUS (77), H. SCHLEGEL (2) und W.R. BECK (8) fanden, dass Niederschläge aus Al- und H_2PO_4 -Ionen enthaltenden Lösungen unter Überspringen der Quarz- und Tridymit-modifikation des AlPO_4 nach dem Erhitzen bei 400°C bereits die Kristobalit-modifikation zeigten, wenn sie durch Abstumpfen stark saurer Lösungen gewonnen wurden. Dieses aussergewöhnliche Verhalten - der tatsächliche Umwandlungspunkt liegt bei 1025°C - lässt sich durch folgenden Befund in dieser Arbeit ergänzen:

Alle Niederschläge, die aus $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen unter 0,2 m isoliert wurden, zeigten nach dem Trocknen bei 140°C Tiefkristobalitstruktur. Da nun, wie schon auf Seite 17 besprochen, die Tiefkristobalitstruktur trotz ihrer Metastabilität, wahrscheinlich durch Gitterstörungen, so begünstigt ist, dass sie erhalten bleibt, erscheint es nicht verwunderlich, dass man beim Glühen flockiger, aus kalter saurer Lösung isolierter Niederschläge, in denen ja sicher die Struktur schon irgendwie vorgebildet ist, schon bei wesentlich tieferen Temperaturen die Hochkristobalit-Modifikation bekommt als nach der normalen Folge Quarz-Tridymit-Kristobalit zu erwarten wäre. Dagegen können die "abgeschreckten" Niederschläge aus Acetat-gepufferter Lösung keine Struktur entwickeln, sodass hier der Übergang in normaler Folge verlaufen muss, wenn erst wirklich AlPO_4 vorhanden ist: Es müssen die in diesem Fall mit entstandenen Al-OH-Bindungen erst gelöst werden. M. STRADA (70) musste einen derartigen Niederschlag (durch Eingiessen Acetat-gepufferter NaH_2PO_4 -Lösung in AlCl_3 -Lösung) auf 800°C erhitzen, um ein scharfes Röntgendiagramm zu erhalten, während im Falle der ERLÉNMEYER'schen Körper 3 Stunden Kochen bei 100°C genügt um eine saubere Aufnahme zu erhalten.

Möglicherweise hängt das Fehlen der Tridymit-Modifikation auch mit einem Befund von O.W. FLÖRKE (Nat. Wiss. 43, 419 - 1956) zusammen: Es wurde nämlich festgestellt, dass reinstes, kationenfreies SiO_2 überhaupt nicht in der Lage ist Tridymit zu bilden. Da die aus saurer Lösung gewonnenen ERLÉNMEYER'schen Körper $\text{AlPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ immer einen Anionenüberschuss besitzen, aber nie einen Kationenüberschuss (das H^+ -Ion kann in diesem Falle nicht gezählt werden), dagegen die Präparate aus schwachsaurer Lösung leicht geringe Mengen an Kationen enthalten, ist eine gewisse Parallele nicht abzuweisen. Dies ist bei der Beurteilung der Literatur sehr wichtig zu wissen, da sehr selten die Herkunft untersuchter AlPO_4 -Präparate angegeben ist und fast nie eine genaue Analyse.

Das abweichende Verhalten der aus höher konzentrierter Lösung als 0,2 m isolierten ERLÉNMEYER'schen Körper liegt wahrscheinlich daran, dass - die wesentlich grössere Ausbeute bei der Darstellung weist darauf hin - hier eine idealere Verteilung infolge eines anderen Reaktionsmechanismus vorliegt. Dadurch wird die Umwandlung in den Tiefquarz ohne Schwierigkeiten möglich.

6. Die Trübungsmessungen:

Wenn wirklich im Gleichgewicht $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{AlPO}_4 + 2 \text{H}^+$ kolloidales AlPO_4 in der Lösung verteilt vorhanden ist, müsste man seine Bildung und Konzentrationsvergrößerung an der Ausbildung eines Tyndallkegels sehen. Der Versuch wurde durchgeführt und die theoretische Voraussage konnte einwandfrei bestätigt werden: Der Tyndalleffekt wächst von beinahe 0 aus deutlich an, auch dann deutlich erkennbar, solange die Lösung noch klar erscheint, bis zur visuell erfassbaren Trübung.

Eigenartigerweise setzt der Trübungsanstieg nicht sofort ein und statt eines linearen Verlaufes nach Massgabe der Zugabe von NaOH findet man einen äusserst steilen Anstieg bei einer bestimmten Konzentration. Diese beiden Tatsachen lassen vermuten, dass vor der Bildung des AlPO_4 noch eine weitere Stufe steht. Damit im Einklang ist auch der Befund, dass die pH-Titrationskurve einen Knick aufweist, der bei der verwendeten 0,033 m Lösung ungefähr mit dem Beginn des steilen Anstieges übereinstimmt: Sowohl die Knickstelle der pH-Titrationskurve als auch der Beginn des steilen Anstieges der Trübungskurve fallen für das Verhältnis $\text{Na} : \text{Al} = 0,48$ zusammen.

Es stehen also möglicherweise zwei Prozesse miteinander in Konkurrenz. Welcher Art das vorgelagerte Gleichgewicht ist, kann nach den vorliegenden Messungen nicht angegeben werden.

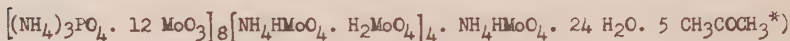
Im übrigen zeigt auch hier die 0,2 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung eine Abweichung im Vergleich zu 0,033 m: Es lässt sich keine reproduzierbare Trübung messen, schon die reinen Lösungen geben zeitlich veränderliche Werte.

Experimenteller Teil

A. Substanzen und Analysenmethoden

1. Analysenmethoden:

Phosphorsäure wurde nach dem Verfahren von N.V. LORENZ (49) mit den Verbesserungen von H. NEUBAUER und F. LÜCKER (54) und W. SPENGLER (66, 67) bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Phosphorsäure aus stark salpetersaurer Lösung mit Ammoniummolybdatlösung ausgefällt als Dodekamolybdatophosphat und mit Aceton getrocknet. Dieses Verfahren erwies sich in diesem Falle als brauchbar, sodass auf die neuerdings angegebene Methode mit Dioxan als Trockenmittel verzichtet werden konnte. Der Niederschlag besitzt nach den Untersuchungen von W. SPENGLER (66, 67) folgende Zusammensetzung:



Der Umrechnungsfaktor für $\frac{\text{F}_2\text{O}_5}{\text{P}_2\text{O}_5}$ beträgt: 0,032866
: 0,043972

Aluminium wurde mit 5%-essigsaurer 8-Oxychinolin-Lösung aus acetathaltiger Lösung ausgefällt, etwa 3 Minuten kräftig gekocht und nach dem Abfiltrieren 1 Stunde bei 140°C getrocknet. Diese Methode erlaubte es in 2 Stunden 8 Al-Bestimmungen durchzuführen.

Wasser wurde, wenn nicht anders vermerkt, durch mehrstündiges Trocknen bei 140°C als Gewichtsverlust bestimmt.

Ammoniak wurde mit Wasserdampf aus stark alkalischer Lösung in n/10 H₂SO₄ übergetrieben und die überschüssige Säure gegen Methylrot zurücktitriert.

2. Ausgangsstoffe:

Phosphorsäure: Rein, arsenfrei, 88%, d = 1,70, der Firma S.D. Riedel de Haen, Hannover. Die Dichte wurde mit einem Präzisions-Senkwaagensatz kontrolliert.

Ammonmolybdat: p.A., E. Merck, Darmstadt.

Um die Verluste dieses teuren Reagenzes nicht allzu gross werden zu lassen, wurden die molybdänhaltigen Analysenfiltrate nach einem

*) Zwecks Vereinfachung der Schreibweise sei es erlaubt, den Niederschlag dieser Bestimmung mit F/Mo abzukürzen.

etwas modifizierten Verfahren von R. FRESSENIUS und G. JANDER (29) aufgearbeitet:

Die gesammelten Analysenfiltrate ohne Waschwasser werden in einem 1 l Becherglas zum Sieden erhitzt und dann mit etwa 200 ml 2 m NaH_2PO_4 -Lösung versetzt, wobei ein dicker, gelber Niederschlag ausfällt. Die ganze Flüssigkeit mit der entstandenen Fällung wird nun in eine grosse Flasche gegeben, wo sich das Molybdätophosphat gut und klar absetzen kann. Wenn das Gefäss voll ist, saugt man die überstehende Molybdat-freie Lösung ab und füllt wieder weiter mit niederschlaghaltiger Lösung auf. Von Zeit zu Zeit wird der sich langsam am Boden ansammelnde Kuchen entfernt, in halbkonzentriertem NH_3 gelöst und daraus das gesamte Phosphat mit Mg-Mixtur gefällt. Das nunmehr nur mit Mg verunreinigte Molybdat wird dann durch langsames Eindampfen als Ammonium-Molybdat wiedergewonnen. Zur Entfernung der Mg-Reste wird das Rohprodukt wieder gelöst und das Einengen wiederholt, wobei das Molybdat in schönen, teilweise recht grossen Kristallen anfällt.

Aluminium: Reinstaluminium von 99,99% Al-Gehalt der Firma Vereinigte Al-Werke, Grevenbroich/Ndrh. Die angegebenen Verunreinigungen bestanden nur aus geringen Mengen Fe und Si (unter 0,01%).

8-Oxychinolin: p.A., E. Merck, Darmstadt.

Um bei diesem kostspieligen Präparat die Verluste zu verringern, wurden hier ebenfalls die Filtrate, getrennt vom Waschwasser, gesammelt und daraus mit konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ das überschüssige Oxin wieder gefällt. Abfiltriert, ohne Nachwaschen, und über CaCl_2 getrocknet, konnte das Produkt ohne weiteres wieder zur Herstellung der Analysenlösung verwendet werden. Auf diese Weise erhielt man etwa 90% des überschüssigen Oxins wieder, sodass mit 10 g statt der sonst möglichen 10 Al-Bestimmungen bis zu 20 durchgeführt werden konnten. Leider gibt es keine Möglichkeit, Al-Oxinat wieder auf Oxin aufzuarbeiten, sodass dadurch grosse Mengen verlorengehen.

Aceton: Wasserfrei, über Pottasche getrocknet. Die zum Trocknen der Analysen verwendeten Anteile wurden über K_2CO_3 zurückdestilliert und nur die Fraktion bei 56°C (90% der eingesetzten Menge) wieder verwendet.

Äther: Wurde nach Vortrocknen mit CaCl_2 noch über Na destilliert.

Methanol: Über Mg destilliert.

Debye-Scherrer-Diagramme: Cu-K-Strahlung, ungefiltert. Doneofilm der Firma Dr. C. Schleussner, Frankfurt a.M. Expositionszeit 3 bis 6 Stunden. Durchmesser der Lindemannröhrchen etwa 0,4 mm.

B. Versuche mit Lösungen von Al in

konzentrierter Phosphorsäure

1. Die Stammlösung:

a. Herstellung der Stammlösung:

400 ml etwa 60% H_3PO_4 ($d = 1,400$), bereitet aus 182 ml H_2O und 218 ml sirupöser 88,8% H_3PO_4 ($= 371$ g, $d = 1,700$, $3 \frac{1}{3}$ Mol H_3PO_4) werden in einen Kolben mit Rückflussskühler gegeben, der 12,8 g Reinstaluminium (0,474 Mol) enthält. Durch Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad geht das Aluminium im Laufe von 12 Stunden vollständig in Lösung.

Das Reaktionsprodukt hat folgende Zusammensetzung:

	g	Mol	Molenbruch
$Al(H_2PO_4)_3$	150,95	0,474	0,031
H_3PO_4 frei	195,7	1,995	0,132
H_2O	<u>229,0</u>	12,730	0,839
	575,65		

Tabelle 9:

Zusammensetzung der Stammlösung.

b. Messung der Strukturviskosität:

Geschwindigkeits- gefälle	60% H_3PO_4	reine Stammlösung	140,5g Stammlsg. vers.mit 36,0g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ Al:Na $\approx 1:2$
0	$\eta_G = 8,47$	21,37	40,58
20 mm Hg	8,45	21,50	40,41
40 mm Hg	8,45	20,28	40,41
60 mm Hg	8,44	19,70	40,41

Tabelle 10:

Strukturviskositätsmessungen (nach Dr. H. Umstätter).

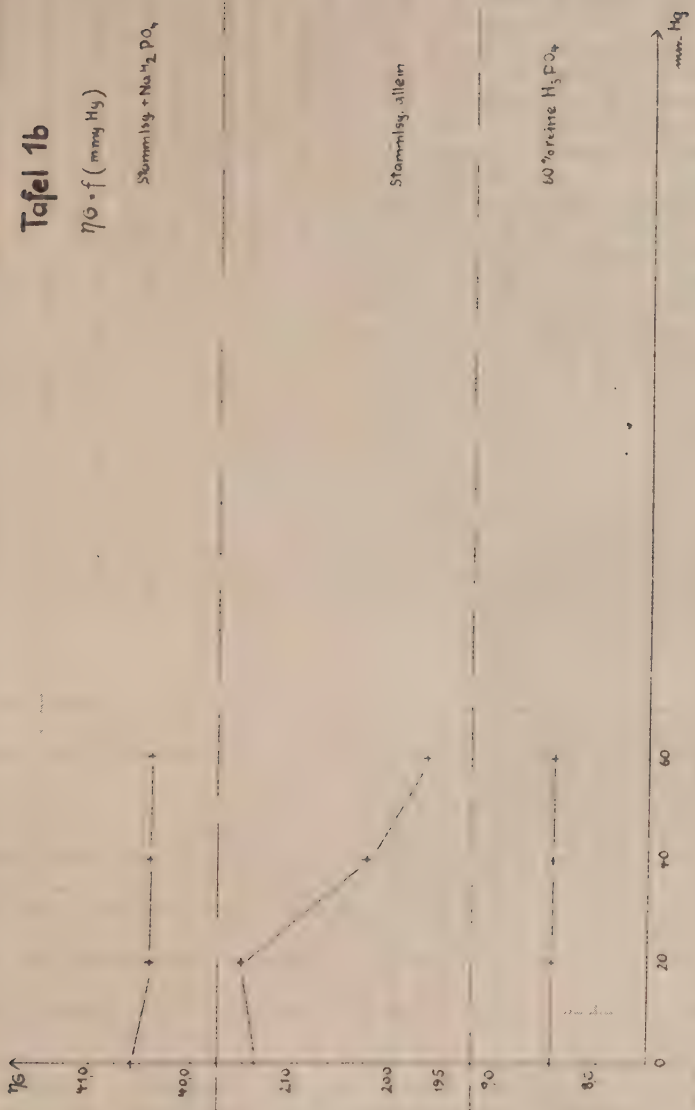
Tafel 1b

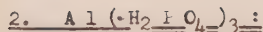
$$\eta_{sp} = f(\text{mmol H}_2\text{O})$$

Stammlysg. + NaH₂PO₄

Stammlysg. allein

60% reine H₃PO₄





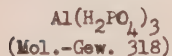
a. Darstellung und Reinigung:

400 ml Stammlösung werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad offen erwärmt. Wenn nach etwa 50 - 60 Stunden der grösste Teil der Masse kristallin erstarrt ist, bricht man den festen Kuchen heraus, presst ihn in dünner Schicht auf grosse trockene Tonplatten und bringt diese rasch in einen auf 100°C angeheizten Trockenschrank. Dort verbleibt das Rohprodukt solange, bis es staubtrocken und schneeweiss ist. Dann wird es rasch in eine gut verschlossene Flasche überführt.

Diese sehr langwierige Darstellung des Rohprodukts lässt sich stark abkürzen, wenn man wie folgt verfährt:

400 ml Stammlösung werden in einen Dreihalskolben auf dem Wasserbad gegeben, der mit einem Rührer, einer tief eintauchenden Gaseinleitung und einem absteigenden Kühler versehen ist (Bild s. Seite 43). Unter sehr raschem Rühren wird mit der Wasserstrahlpumpe ein kräftiger Luftstrom durch die Lösung gesaugt und gleichzeitig das Wasserbad zum Sieden erhitzt. Es destilliert in raschem Tempo Wasser über, das zum grössten Teil im vorgelegten Kolben aufgefangen wird. Wenn etwa 170 ml übergegangen sind, was etwa 4 - 5 Stunden dauert, wird der Kolbeninhalt zähflüssig. Dann lässt man abkühlen, wobei alles erstarrt. Die feinkristalline Masse wird vorsichtig herausgebrochen und dünn auf Tonplatten aufgestrichen, die daraufhin mehrere Stunden im Trockenschrank bei 100°C getrocknet werden. Wenn die Substanz weiss und staubfein geworden ist, bringt man sie noch warm in ein gut verschlossenes Gefäss. Die weitere Aufarbeitung dieses Rohprodukts ist für beide Darstellungsweisen gleich:

Das Rohmaterial wird mit absolutem Äther überschichtet und 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, anschliessend rasch abfiltriert, mehrere Male mit Äther gewaschen, im Trockenschrank bei 140°C getrocknet und in ein gut verschlossenes Gefäss überführt. Ausbeute: 95 g (62,9% d. Th.)

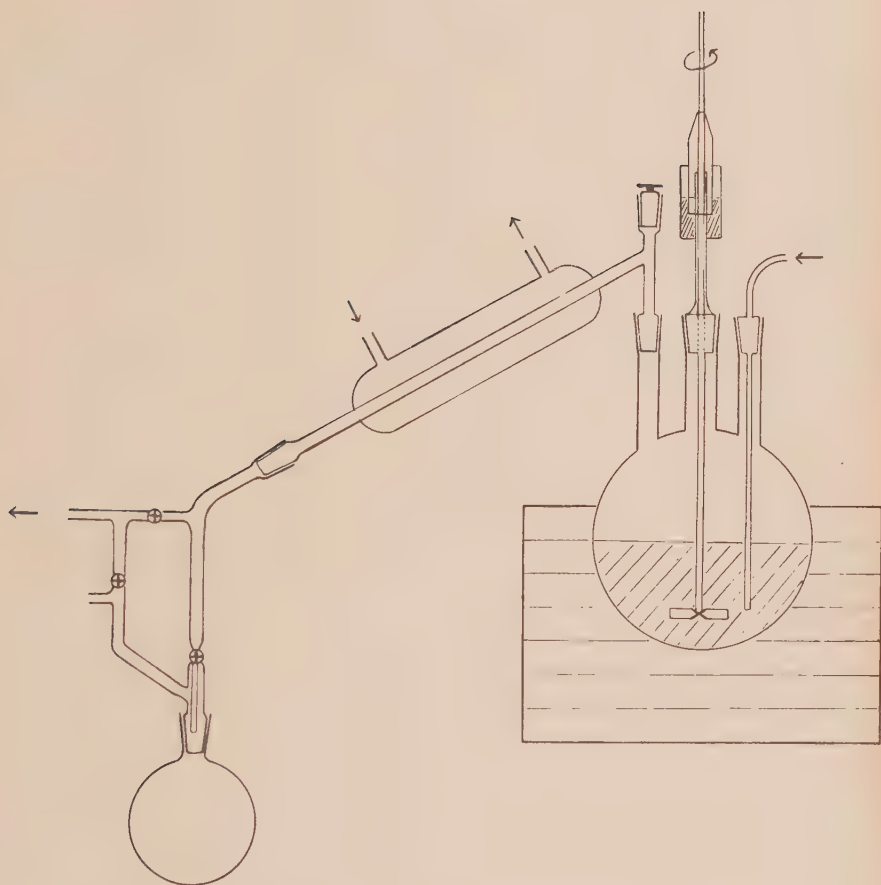


180,8	198,8	168,0	164,4	mg Subst.:	256,6	284,3	242,6	239,7	mg Al-Oxinat
77,6	26,40	36,38	46,07	mg Subst.:	1573,9	539,5	743,9	945,3	mg P/Mo

gef.:	Al:	8,33	8,40	8,48	8,56	PO_4 :	89,2	89,9	89,9	90,2
ber.:		8,49					89,6			

b. Eigenschaften:

Hygroskopische, schneeweisse Substanz, kristallisiert in kleinen sechseckigen Nadeln, zeigt im Polarisationsmikroskop gerade Auslöschungen. Unlöslich in jedem Lösungsmittel, ausser in Wasser, aus dem es aber nicht umkristallisiert werden kann.



Aus diesem Grunde kann eine weitere Reinigung des Produktes nicht mehr durchgeführt werden. Unter dem Mikroskop zeigt die Substanz bei 250°C irreversible Veränderungen.

Eine etwas genauere Vermessung der Debye-Scherrer-Aufnahme, die von dieser Verbindung gemacht wurde, ergab den Hinweis auf eine sehr grosse Elementarzelle.

Eine Auswertung nach der Methode von Hull-Davy liess sich nicht durchführen. Der höchste d-Wert, der sich aus dem Diagramm entnehmen lässt, liegt bei

$$d \approx 68,0 \text{ Å}$$

Um saubere Diagramme zu erhalten, wurden Reibschale und Pistill auf 100°C erwärmt und die Substanz nach dem Verreiben rasch in die Röhrrchen eingefüllt.

c. Verhalten des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ beim Erhitzen:

I. Pyrolyseversuch:

Bestimmte Mengen von 0,2 - 0,5 g $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ wurden in einem Porzellantiegel im Muffelofen bis zu 20 Stunden auf der angegebenen Temperatur gehalten und der Gewichtsverlust bestimmt.

Versuch:	1	2	3	4	5		
Einwaage:	456,1	498,2	270,2	213,3	433,5 mg		
t°C	Zeit in Std.	Gewichtsabnahme in %					Mittelwert in %
100	5	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4
150	19	0,5	0,4	0,7	0,8	0,4	0,5
200	6	0,8	0,8	1,3	2,5	1,7	1,6
250	16	12,8	10,1	11,6	10,1	4,4	10,0
300	7	15,1	11,6	13,1	12,0	11,8	12,7
350	16	18,8	16,8	16,3	15,6	15,1	16,5
400	7	19,2	17,2	18,0	19,8	16,3	17,7
500	5	20,6	18,4	18,5	21,7	18,1	19,5
600	7	20,8	18,5	18,6	21,7	18,4	19,6
700	5	20,8	18,5	18,7	21,8	18,4	19,6
800	5	20,8	18,8	18,7	22,0	18,4	19,7
900	10	21,4	20,2	21,2	23,4	19,7	21,2
990	20	29,9	30,9	26,0	38,0	26,2	30,2
1080	20	-	37,6	40,9	43,1	38,6	40,0

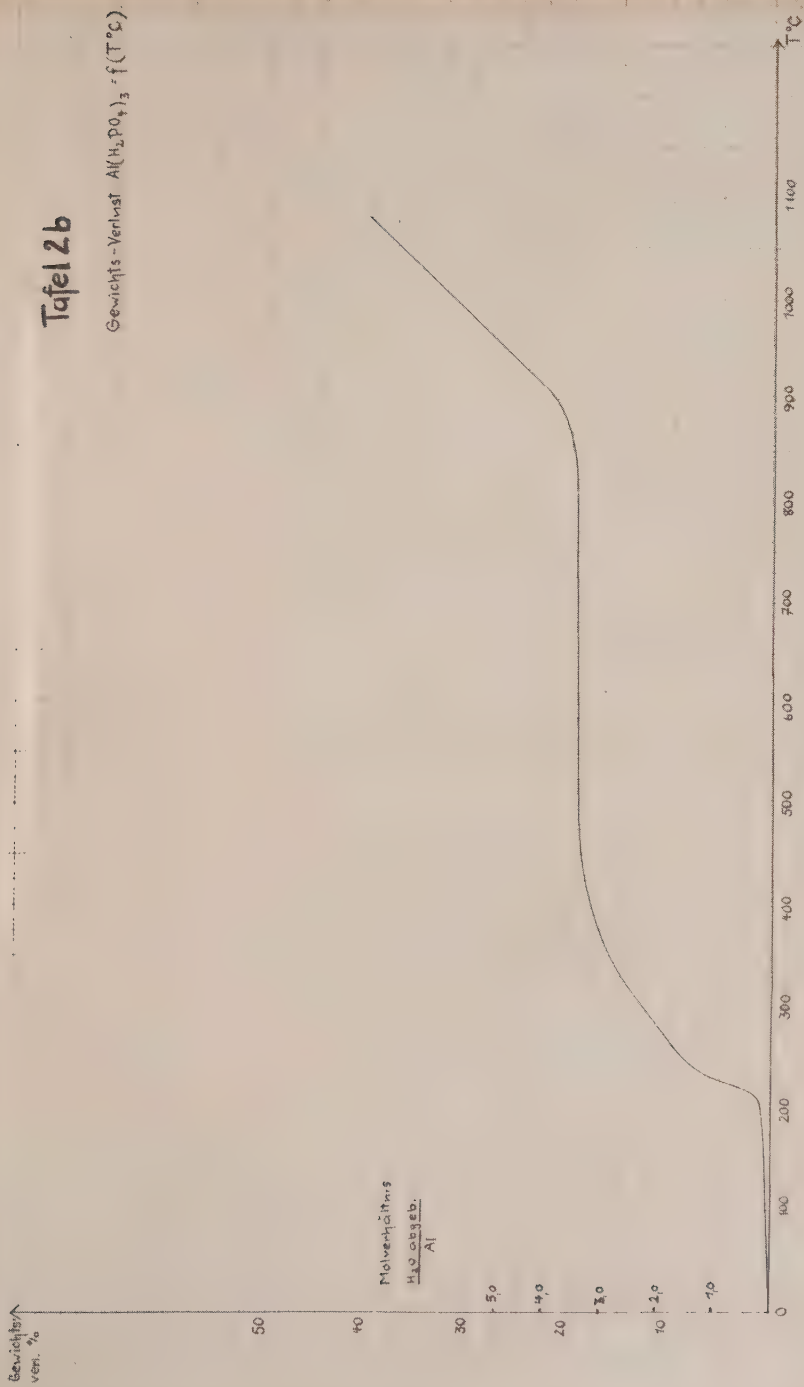
Tabelle 11:

Pyrolyse von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

In Tafel 2b ist der Mittelwert der 5 Versuche von Tabelle 11 gegen die Temperatur aufgetragen.

Tafel 2b

Gewichts-Verlust $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 - f(T^\circ\text{C})$



II. Analytische und röntgenographische Untersuchung der Pyrolyse von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$:

Um einen Hinweis auf etwaige röntgenographisch erfassbare Zwischenphasen zu erhalten, wurden die in der nun folgenden Tabelle aufgeführten Untersuchungen unternommen.

Versuch	Einwaage mg	t°C	Auswaage mg	Röntgenbefund	Al:PO ₃ im Glühprod.	Bemerkungen
a	1096,3	400	905,2	Vorstufe zu $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ nach L. PAULING (56)	1: 2,94	langsam ansteigend während 48 Std. auf 400°C erhitzt
b	1113,4	1120	818,5	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ nach L. PAULING	1: 2,68	langsam ansteigend während 48 Std. auf 1120°C erhitzt
c	1144,5	1000	1128,9	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ nach L. PAULING	1: 2,77	in den bereits aufgeheizten Ofen gestellt, Dauer 30 Min.
d	1995,6	1000	1048,0	Mischung aus AlPO_4 (Krist.) & $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ nach L. PAULING	1: 1,65	in den bereits aufgeheizten Ofen gestellt, Dauer 17 Std.
e	2120,6	1000	807,2	AlPO_4 -Kristobalit	Al:PO ₄ im Glühprod. 1: 1,04	langsam aufgeheizt und 50 Stunden getempert
f	1595,1	1000	586,2	" "	1: 0,98	langsam aufgeheizt und 135 Stunden getempert

Tabelle 12a:

Röntgenographische Untersuchung der Pyrolyse von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

Eine bestimmte Menge $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ wurde in einem Platintiegel auf eine vorher festgelegte Temperatur erhitzt. Nach bestimmter Zeit liess man das Produkt abkühlen und wog zurück. Zur Analyse musste die Substanz in $\text{Na}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Schmelze aufgeschlossen werden.

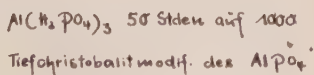
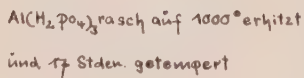
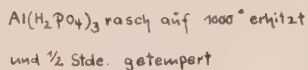
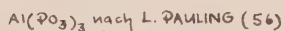
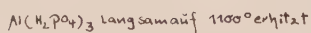
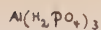
Von allen 6 Substanzen wurden Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen. Es konnten folgende Substanzen identifiziert werden:

1. $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ nach L. PAULING und J. SHERMAN (56) nach einem Präparat.

2. AlPO_4 -Tiefkristobalit durch einen Vergleich mit den d-Werten von B. WINKHAUS (77) (s. Tabelle 13, Seite 46). Die Tief-Form hat sich vermutlich aus der Hoch-Form beim Abkühlen gebildet.

3. Mischungen aus 1 und 2.

4. Eine Vorstufe des $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Diese Substanz hat die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, das Diagramm weicht aber von dem von L. PAULING und J. SHERMAN (56) angegebenen erheblich ab. Die Aufnahme zeigt jedoch eine Ähnlichkeit mit einer der $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -Modifikationen nach H. KRAUS (1) und H. SOLLORS (2). Verglichen mit einem Präparat von H. KRAUS.



Versuch	Subst. mg	Al-Ox. mg	A n a l y s e			P/Mo mg	PO ₃	ber.		gef. Al:PO ₃
			Al	Subst. mg				für Al	Al(PO ₃) ₃ PO ₃	
a	124,25	212,8	10,0	49,70	1168,4	86,0	10,2	89,7	1: 2,94	
	143,15	244,9	10,0	57,26	1360,0	86,9				
b	109,45	210,2	11,3	43,78	1028,3	85,9			1: 2,68	
	121,85	225,8	10,9	48,74	1138,6	85,4				
c	112,30	202,4	10,6	44,92	1067,8	86,9			1: 2,77	
	205,75	377,2	10,8	82,30	1954,0	86,8				
d	133,85	374,2	16,4	53,54	1090,6	74,5			1: 1,65	
	168,10	422,7	14,8	67,24	1401,0	76,2				
							PO ₄	ber. für AlPO ₄ Al PO ₄		gef. Al:PO ₄
e	153,35	556,5	21,3	61,34	1088,8	78,0	22,2	77,9	1: 1,04	
	130,15	472,8	21,3	52,06	913,2	77,1				
f	125,50	475,2	22,2	49,66	866,8	76,8			1: 0,98	
				50,20	874,0	76,6				

Tabelle 12b:

Analytische Untersuchung der Pyrolyse von Al(H₂PO₄)₃.
(Die restlichen Versuchsdaten s. Tabelle 12a, Seite 45)

In dieser Arbeit gefundene d-Werte		d-Werte aus der Arbeit von B. WINKHAUS (77)			
Å	Int.	Tiefkristobalit		Hochkristobalit	
		Å	Int.	Å	Int.
4,36	s	4,29	ff	4,42	f
3,94	fff	4,10	fff	4,18	ff
3,06	s	3,16	ff	3,23	s
2,80	s	2,86	ff	-	
2,43	f	2,50	fff	2,54	fff
2,07	sss	2,12	m	2,07	f
1,98	sss	2,03	m	-	
1,90	s	1,94	ff	-	
1,84	s	1,88	ff	-	
1,66	ss	1,62	ff	1,64	ff
1,58	sss	1,54	f	-	
1,51	sss	1,50	f	-	
1,47	sss	1,43	m	1,46	ff
1,41	sss	1,40	ss	-	
1,37	sss	1,37	m	1,38	m

Tabelle 13:

Vergleich der d-Werte (die Unterschiede der Intensitätsangaben der Tabelle zwischen der vorliegenden Arbeit und B. WINKHAUS (77) sind auf verschiedene Belichtungszeiten zurückzuführen).

In Tabelle 15 wurden zum Vergleich die d-Werte für den Hochkristobalit mit angegeben. Dass es sich jedoch um Tiefkristobalit handelt, geht aus folgendem hervor:

1. Sowohl Linien- als auch Intensitätsfolge stimmen mit dem Tiefkristobalit überein.
2. Das in dieser Arbeit gefundene Diagramm ist wesentlich linienreicher als das des Hochkristobalits.

3. Das Verhalten der Stammlösung beim Eindampfen in Anwesenheit von

Li, Na, K und NH_3 :

a. Li:

32,6 g Stammlösung (enth. 26,8 mmol Al) wurden mit 0,70 g LiOH (30,4 mmol) versetzt und während 12 Stunden eingedampft. Der Kristallkuchen, der sich dann gebildet hatte, liess sich leicht entfernen und auf Ton abpressen. In dünner Schicht aufgetragen, wurde die Substanz anschliessend im Trockenschrank bei 100°C getrocknet (2 Std.) und dann noch heiss in abs. Äther eingetragen. Nach sechsständigem Kochen wurde rasch abfiltriert und nochmals 2 Std. im Trockenofen getrocknet. Die Substanz musste dann rasch in ein gut verschlossenes Gefäss überführt werden, da sie sehr hygroskopisch war. Ausbeute: 7,1 g (83,5% d. Th.)



(Mol.-Gew.: 318)

156,6	431,2 mg Subst.:	221,4	610,1 mg Al-Oxinat
84,6	48,4 mg Subst.:	1717,6	980,4 mg P/Mo

gef.:	Al:	8,30	8,31	PO_4 :	89,3	89,1
ber.:		8,46			89,6	

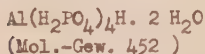
Es handelt sich um reines, sehr sauber kristallisiertes $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Dieser Befund wurde noch röntgenographisch erhärtet. Die Substanz gibt keine Li-Flammenfärbung.

b. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

I. Darstellung:

In 36,0 g Stammlösung (enth. 29,6 mmol Al) wurden 2,4 g NaOH (60,0 mmol) in der Wärme gelöst und dann in einer Porzellanschale am Wasserbad während 12 Std. eingedampft. Dabei füllte sich das Gefäss mit Kristallen. Die überste-

hende Flüssigkeit wurde weggegossen und das schwerlösliche Kristallinat auf dem Filter solange mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigte. Es wurde über CaCl_2 getrocknet. Zur Entfernung hartnäckig anhaftender Phosphorsäure musste dieses Rohprodukt mit reinem Dioxan oder Aceton mindestens 3 Std. gekocht werden. Ausbeute: 7,70 g (57,5% d. Th.)



394,7	184,3	304,0 mg Subst.:	391,0	185,4	302,9 mg Al-Oxinat
81,1	74,0	48,9 mg Subst.:	1545,7	1413,0	930,0 mg P/Mo
gef.:	Al:	5,82	5,91	5,85	PO_4 : 83,8
ber.:		5,97			84,0

II. Eigenschaften und Reaktionen:

Kristalline Substanz, in derben Brocken, ohne erkennbare Gestalt, optisch zweiachsig, mit starker Doppelbrechung, der Achsenwinkel beträgt etwa 80° . Gibt am Platinendraht nur eine schwache Na-Färbung. Schwerlöslich in kaltem Wasser, wird dagegen von heissem H_2O sofort zersetzt.

Da die Substanz in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel in Lösung zu bringen war und wegen der Umwandlung in Metaphosphat auch nicht im Schmelzfluss umgesetzt werden konnte, war es unmöglich, diese Verbindung rein chemisch weiter zu charakterisieren.

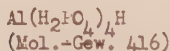
Zersetzung in kochendem Wasser:

1,0 g $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2,21 mmol) wurden in 50 ml H_2O 10 Minuten lang gekocht. Abfiltriert, mit kaltem Wasser nachgewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Ausbeute: 0,2 g.

gef.:	Al:	13,6	PO_4 :	60,6	H_2O :	23,9
-------	-----	------	-----------------	------	------------------------	------

Es entsteht eine Substanz mit der typischen Zusammensetzung der ERLIENMEYER'schen Körper $\text{AlPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (s. Seite 33).

Die beiden Wassermoleküle des $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sind sehr fest gebunden. Der Gewichtsverlust bei 140°C beträgt noch nicht 1%. Wie eine genauere Untersuchung ergab (s. Tabelle 14, Seite 49), wird die Gesamtmenge des Wassers erst bei 200°C frei. Bei längerem Erhitzen über 200°C werden die H_2PO_4 -Gruppen angegriffen. Solange dies noch nicht eingetreten ist, bleibt die Substanz säurelöslich. Das entwässerte Produkt ergibt folgende Analyse:



163,7 mg Subst.:	174,4 mg Al-Oxinat
85,1 mg Subst.:	1763,9 mg P/Mo
gef.: Al: 6,25	PO ₄ : 91,1
ber.: 6,49	91,4

t°C	Einwaage mg	Gewichtsverl. mg	H ₂ O %	Dauer h
140	340,1	1,9	0,6	6
	293,4	1,8	0,6	
156	500,5	5,3	1,1	6
	296,9	3,8	1,3	
180	282,8	5,0	1,8	6
	638,3	11,3	1,8	
200	454,5	36,5	8,1	3
	652,2	49,9	7,7	
	521,3	42,9	8,2	
Al(H ₂ PO ₄) ₄ H. 2 H ₂ O (Mol.-Gw. 452)		ber.:	8,0	

Tabelle 14:

Kristallwasserverlust von Al(H₂PO₄)₄H. 2 H₂O

Wiederaufnahme des Kristallwassers:

Das verlorene Kristallwasser wird an feuchter Atmosphäre wieder aufgenommen. Diese Wiederaufnahme geht am Anfang in raschem Tempo vor sich, wird aber bald sehr langsam. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die oberflächennahen Teile der Kristalle ihr Kristallwasser rasch wieder aufnehmen und durch langsame Diffusion in das Innere abgeben. Wie die röntgenographische Untersuchung zeigt, wird dabei die alte Kristallordnung, die beim Kristallwasserverlust zerstört wurde, wieder hergestellt.

Substanz eingewogen: 726,4

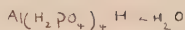
bei 200°C getrocknet: 675,5

nach 12 Std. Stehen an der Luft: 685,5

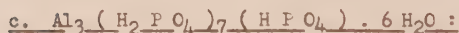
nach 24 Std. Stehen an der Luft: 690,0

Röntgenuntersuchung:

Die Verbindung Al(H₂PO₄)₄H. 2 H₂O ergibt ein sehr linienreiches, kompliziertes Debye-Scherrer-Diagramm, das keine Ähnlichkeit mit dem des Al(H₂PO₄)₃ zeigt. Es handelt sich also um eine definierte Kristallverbindung und nicht etwa um einen Mischkristall aus H₃PO₄ und Al(H₂PO₄)₃.

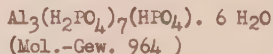


Die bei Kristallwasserverlust aufgenommenen Diagramme zeigen folgende Erscheinung: Mit zunehmendem H_2O -Verlust werden die Kristallreflexe schwächer bis sie bei 7 - 8% fast vollständig im Untergrund verschwinden. Mit zunehmender Wasseraufnahme treten die Linien wieder hervor. Die Linienabstände ändern sich dabei nicht, sodass die Diagramme der unterschiedlich entwässerten Verbindung wie verschieden stark belichtete Aufnahmen der gleichen Substanz aussehen. Dies deutet darauf hin, dass durch die Entwässerung die Kristallordnung der Verbindung $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reversibel zerstört wird, durch Wiederaufnahme des Wassers also wieder hergestellt werden kann.



I. Darstellung:

In 33,0 g Stammlösung (enth. 27,2 mmol Al) wurden 1,55 g KOH (27,6 mmol) gelöst und die Mischung auf dem Wasserbad eingedampft. Nach 10 - 12 Stunden ist der grösste Teil der Flüssigkeit kristallin erstarrt. Man giesst das überstehende Öl ab und bringt die kristalline Masse auf eine G-2-Fritte, auf der so lange mit Wasser gewaschen wird, bis das ablaufende Waschwasser nur mehr ganz schwach sauer reagiert. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Substanz nicht unnötig lange mit H_2O in Berührung bleibt. Dann wird mit Aceton nachgetrocknet und einen Tag über CaCl_2 aufbewahrt. Ausbeute: 4,8 g (55,0% d.Th.)



175,6 194,1 335,5 271,2 mg Subst.: 254,2 278,6 479,7 385,0 mg Al-Ox.
 71,5 60,9 101,1 83,4 mg Subst.: 1289,9 1097,7 1822,2 1504,4 mg P/Mo
 gef.: Al: 8,50 8,43 8,39 8,33 PO_4 : 79,3 79,3 79,3 79,1
 ber.: 8,42 78,9

II. Eigenschaften und Reaktionen:

Kleine, sechseckige Kristalle, die von Wasser langsam angegriffen werden. Von kochendem Wasser sofort zersetzt. In keinem weiteren Lösungsmittel löslich. Auf dem Platindraht nur ganz schwache K-Flammenfärbung. Beim Erhitzen tritt langsamer Wasserverlust ein.

Kristallwasserverlust:

t°C	Subst. mg	Gewichtsverl. mg	H ₂ O %
190	243,7	13,7	5,62
210		15,2	6,24
230		20,1	8,25
235	210,2	22,3	10,6
	336,8	35,8	10,7
	258,4	27,8	10,8
$Al_3(H_2PO_4)_7(HPO_4) \cdot 6 H_2O$		ber.:	11,2
(Mol.-Gew. 964)			

Tabelle 15:

Kristallwasserverlust von $Al_3(H_2IO_4)_7(HPO_4) \cdot 6 H_2O$

Die Analyse einer 3 Std. bei 235°C entwässerten Probe ergab:

$Al_3(H_2PO_4)_7(HPO_4)$
 (Mol.-Gew. 856)

93,95 mg Subst.: 157,4 mg Al-Oxinat
 18,79 mg Subst.: 371,2 mg P/Mo
 gef.: Al: 9,84 IO_4 : 86,9
 ber.: 9,46 88,7

Wiederaufnahme des Kristallwassers:

Diese Verbindung zeigt die Eigenschaft, verlorenes Wasser wieder aufzunehmen, solange sie noch nicht totgebrannt ist, d.h. solange die H_2PO_4 -Gruppen noch nicht angegriffen sind.

Substanz eingewogen: 258,4 mg
 bei 200°C gestrocknet: 250,5 mg
 nach 1 Tag Stehen an der Luft: 256,6 mg

Röntgenuntersuchung:

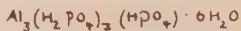
Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigt, dass dieser Körper ebenfalls nichts mit $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ zu tun hat.



vor dem Kristallwasserverlust



Nach Kristallwasserabgabe tritt bei den Aufnahmen dieser Verbindung eine neue Linie auf, die auf eine zusätzliche Netzebene hinweist. Bei Wiederaufnahme des Wassers verschwindet der Reflex wieder.

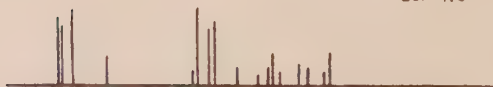


vor dem Kristallwasserverlust



Nach dem Kristallwasserverlust

bei 140°



d. Substanz aus NH_3 -haltiger Stammlösung auskristallisiert:

I. Darstellung:

30,0 g Stammlösung (enth. 24,7 mmol Al) wurden mit 5 ml konzentriertem NH_3 ($d = 0,940$, 41 mmol NH_3) versetzt und solange umgeschwenkt bis der auftretende weisse Niederschlag wieder in Lösung gegangen war. Darauf liess man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad eindampfen. Nach 12 Stunden ist der grösste Teil kristallin geworden. Das Reaktionsprodukt wurde in ein Becherglas überführt, mit H_2O überschichtet, kräftig durcheinandergewirbelt und dann durch ein G-2-Filter schnell abgesaugt. Dann wurde solange mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nur mehr ganz schwach sauer reagierte, wobei aber, wegen der Zersetzlichkeit, sehr schnell gearbeitet werden musste. Über CaCl_2 getrocknet. Ausbeute 2,22 g.

Dieser Versuch wurde mehrmals mit geringen Änderungen wiederholt, wobei sich zeigte, dass die Zusammensetzung eine gewisse Variationsbreite aufwies. Zur Veranschaulichung sei folgende Analysentabelle angeführt:

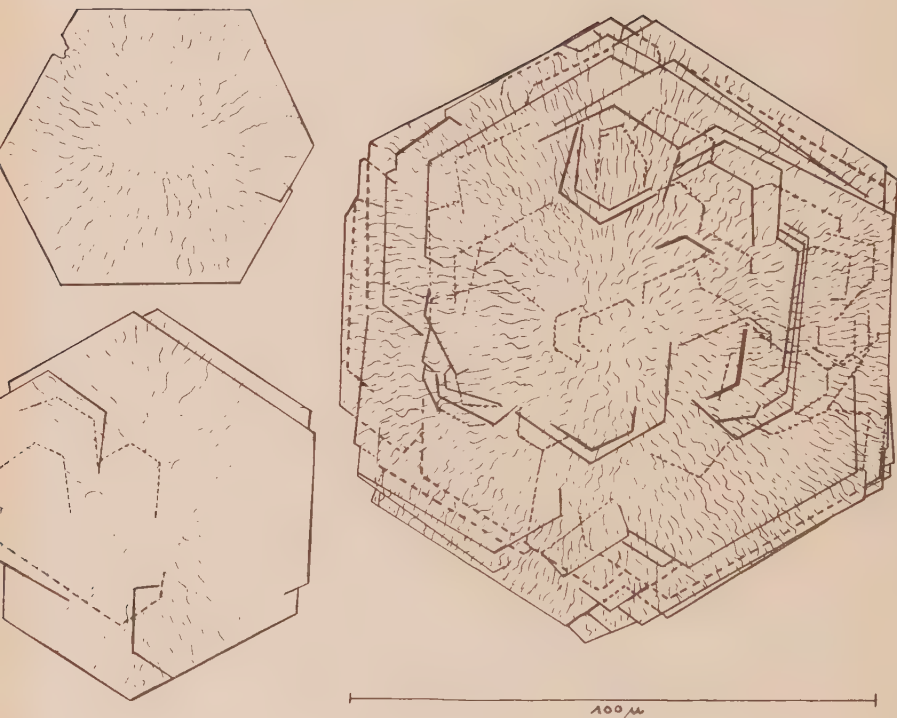
Nr.	Subst.	Al-Ox.	Al	Subst.	I/Ko	PO_4	Subst.	H_2SO_4	NH_3
	mg	mg		mg	mg		mg	ml	
1	260,1	385,0	8,69	77,0	1420,5	81,1	465,0	5,30	1,94
	331,4	491,9	8,71	62,5	1149,7	80,9	379,9	4,55	2,04
2	154,0	227,2	8,66	41,6	761,2	80,5	245,0	2,80	1,95
	226,2	333,2	8,65	54,1	989,7	80,4	177,9	2,10	2,00
3	157,8	226,5	8,43	32,3	581,1	79,1	88,4	1,70	3,28
	165,4	237,7	8,44	71,9	1305,1	79,8	86,2	1,64	3,18
4	339,7	493,9	8,54	27,86	516,6	81,5			
	191,1	277,6	8,53	34,53	648,8	82,6			
5	475,2	700,9	8,66	42,1	787,2	82,2	416,2	5,08	2,08
	114,9	167,4	8,55	60,9	1134,5	81,9	193,5	2,35	2,07
höchster Wert:			8,71			82,6			3,28
tiefster Wert:			8,43			79,1			1,94

Tabelle 16:

Analysenwerte von Substanzen, die aus NH_3 -haltiger Stammlösung isoliert wurden

II. Eigenschaften und Reaktionen:

Die Substanz kristallisiert in teilweise sogar sehr schön ausgebildeten sechseckigen Tafeln (s. Bild nächste Seite). Sie wird von Wasser langsam angegriffen und in der Hitze sofort zersetzt. Der Körper ist in keinem anderen Lösungsmittel löslich. In Eigenschaften und Gestalt, ebenso wie in der Zusammensetzung, ähnelt diese Substanz der aus der K-haltigen Stammlösung isolierten Verbindung $\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4)$. 6 H_2O .



Analysenwerte der aus K-haltiger
Lösung isolierten Substanz:

Al: 8,50 - 8,33

PO₄: 79,3 - 79,1

Analysenwerte der aus NH₃-hal-
tiger Lösung isolierten Substanz:

8,71 - 8,43

82,6 - 79,1

Wiederaufnahme von Wasser:

Auch diese Substanz zeigt das Bestreben, verlorenes Wasser wieder aufzunehmen:

Substanz eingewogen: 484,1 mg

nach Trocknen bei 140°C : 458,7 mg

nach 3 Tagen Stehen an der Luft: 482,0 mg

Röntgenuntersuchung:

Auch die Debye-Scherrer-Aufnahmen der aus K-haltiger und aus NH_3 -haltiger Stammlösung isolierten Substanzen zeigen weitgehende Übereinstimmung:

Aus Kaliumhaltiger Stammlösung

auskristallisiert



Aus ammoniumhaltiger Stammlösung

auskristallisiert



Abhängigkeit der Zusammensetzung vom NH_3 -Gehalt der Stammlösung:

Um festzustellen, ob die Variation in der Zusammensetzung auf unterschiedlichen Gehalt der Stammlösung an NH_3 zurückzuführen ist, wurde der Eingangs beschriebene Versuch mit verschiedenen $\text{Al} : \text{NH}_3$ -Verhältnissen wiederholt. Ein Teil der Produkte wurde vor dem Waschen und nach dem Waschen analysiert.

Nr.	$\text{Al} : \text{NH}_3$	Vor dem Waschen			Nach dem Waschen			Gesamt- ausbeute g
		Al	PO_4	NH_3	Al	PO_4	NH_3	
1	1 : 1,64	-			8,70 8,71	81,0 80,8	1,94 2,04	2,22
2	1 : 2,3	8,60 8,64	79,6 79,6	2,31 2,22	8,57 8,65	81,8 81,5	1,92 1,94	4,85
3	1 : 2,9	7,15 7,01	81,9 81,9	3,17 3,37	8,65 8,60	78,5 78,2	2,21 2,24	7,40

Tabelle 17:

Abhängigkeit der Zusammensetzung der aus NH_3 -haltiger Stammlösung auskristallisierenden Produkte vom Verhältnis $\text{Al} : \text{NH}_3$

Die Tabelle zeigt, dass die schwankende Zusammensetzung tatsächlich auf Unterschiede in der NH_3 -Konzentration zurückgeführt werden kann. Beachtenswert ist die grosse Erhöhung der Ausbeute bei den obigen Versuchen, die stärker ansteigt als es dem Verhältnis $\text{Al} : \text{NH}_3$ entspricht.

4. Untersuchungen über die Struktur der Stammlösung:

a. Orientierender Versuch:

Es wurden jeweils 2 Porzellanschalen mit Stammlösung auf das Wasserbad gestellt und um einen bestimmten Gewichtsbeitrag eingedampft. Dann wurde die eine der beiden Proben in Eis-Kochsalz-Gemisch auf etwa -15°C abgeschreckt, mit absolutem Äther überschichtet und durchgerührt. Die andere Probe wurde genau so, aber ohne Abschrecken bei Zimmertemperatur, behandelt. Es bildeten sich plastische Massen, viskose Produkte oder eine pulverige Substanz. Diese wurden auf Ton aufgetragen und im Trockenschrank bei 100°C getrocknet. Da alle Produkte gleichmässig auf diese Weise behandelt wurden, können die Analysenwerte untereinander in Beziehung gesetzt werden. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Stammlsg. Ausgangs- menge g	einged. auf % des Urspr.-Gew.	gefällt bei $t^{\circ}\text{C}$	Aussehen der Fällung	Ausb. g	Analyse:		
					Al	PO_4	Al: PO_4
36,4	75	-15	fadenziehende Masse	2,7	7,85 7,95	90,0	1 : 3,25
35,1	74,9	25	hochviskose Flüssig- keit	1,8	7,84 7,96	90,0	1 : 3,25
36,85	72,7	-15	plastische, zerfliess- liche Masse	3,7	8,24 8,24	90,3	1 : 3,11
34,2	72,2	25	hochviskose Flüssig- keit	3,2	7,96 8,01	90,3	1 : 3,21
36,4	70,0	-15	pulverige, leicht zer- fliessliche Masse	4,4	8,39 8,40	89,8	1 : 3,04
35,9	70,2	25	plastische Masse	3,9	5,87 6,16	89,8	1 : 4,24
36,9	67,5	-15	pulverige Masse	0,25	8,47	89,2	1 : 2,99
36,8	67,1	25	flockige Masse		8,81	82,6	1 : 2,66

Tabelle 18:

Orientierende Vorversuche zur Ätherfällung der Stammlösung

b. Isolierung der Körper mit $\text{Al}:\text{PO}_4 = 1:4$, $1:3,5$ und $1:3$ aus reiner Stammlösung:

Es wurde eine bestimmte Menge Stammlösung auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale eingedampft bis der Inhalt mindestens 30% seines Ursprungsgewichtes verloren hatte. Das so entstandene Öl wurde dann in einem Becherglas, das in einer Kältemischung stand, abgeschreckt, mit vorgekühltem absolutem Äther (-10°C) überschichtet und mit einem dicken, widerstandsfähigen Glasstab umgerührt. In den meisten Fällen bildete sich zuerst eine zähe, plastische Masse, die mehr oder weniger rasch in eine schnell untersinkende, pulverige Substanz überging.

Dieser Körper ist äusserst feuchtigkeits- und temperaturempfindlich. Er musste daher zum Abfiltrieren in ein verschlossenes Gefäss überführt werden. Hierzu hat sich folgende Anordnung sehr gut bewährt:

In einem 500 ml Dreihalskolben (s. Abb. nächste Seite) wurde am Boden eine G-4-Glasfritte eingeschmolzen, die in einen Auslauf einmündet. Das ganze Gerät befand sich in einem Polyäthyleneimer, durch dessen Boden ein Loch führt, in dem ein Gummistopfen mit einem durchgehenden Schliffzwischenstück sass. Der Dreihalskolben wurde oben in das Schliffzwischenstück gut gefettet eingesetzt und mittels zweier starker Gummischnüre festgehalten. Dadurch war das System genügend abgedichtet, sodass die Kühlflüssigkeit nicht in das Filtrat gelangen konnte.

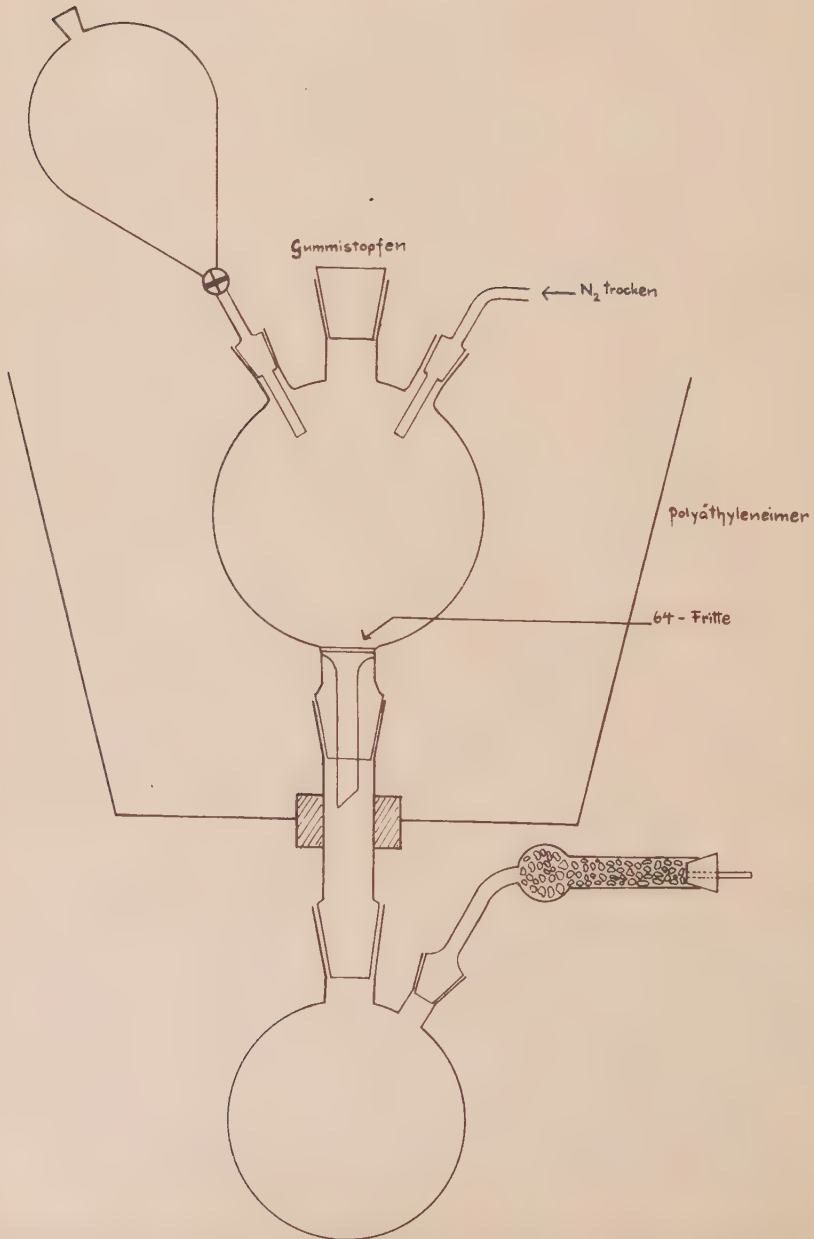
Vor dem Gebrauch wurde die getrocknete Apparatur mit trockenem Stickstoff (über CaCl_2 , H_2SO_4 und F_2O_2) durchgespült. Mit dem gleichen Gas konnte dann der Äther durch die Fritte gedrückt werden. Der mittlere Tubus des Dreihalskolbens diente zur Entnahme von Substanzproben und während des Abpressens mit einem Gummistopfen verschlossen als Sicherheitsventil. Die beiden anderen Ansätze gehörten zur Gaseinleitung und Zuführung von Waschflüssigkeit.

Wenn der Äther abgelaufen war, und die Substanz trocken erschien, was nach 10 Minuten langem Stickstoff-Durchleiten erreicht war, wurde eine kleine Menge Substanz mit einem gebogenen Spatel in ein vorher gewogenes und gut gefettetes Schliffgläschen überführt, dieses fest verschlossen und wieder gewogen. Sodann musste es sofort in Wasser geworfen werden. Dabei öffnete es sich meist von selbst. Durch schnelles Arbeiten und grosse Einwaagen konnte der Wägefehler gering gehalten werden. Der Gewichtsverlust betrug in einer Minute bis zu 4 mg je nach der Dichtigkeit des Gläschens. Bei den Phosphatbestimmungen wurde eine aliquote Menge genommen, um auf erträgliche PO_4 -Mengen zu kommen.

Bei den Analysen stellte es sich heraus, dass das direkte Fällungsprodukt reproduzierbar das Verhältnis $\text{Al}:\text{PO}_4 = 1:4$ oder $1:3,5$ hatte. Leider war es nicht möglich, trotz angestrengtem Suchen die Bedingungen zu finden, wann das eine und wann das andere Verhältnis auftritt. Da öfter $1:3,5$ erhalten wurde als $1:4$, kann man annehmen, dass das Verhältnis $1:4$ etwas extremerer Bedingungen bedarf. Aus vielen kleinen Beobachtungen könnte man auf Temperaturunregelmässigkeiten als Grund schliessen, denn die abgeschreckten Öle sind schlecht wärmeleitend und haben daher in ihrem Inneren starke Temperaturgefälle. Gleichzeitig muss aber schnell gearbeitet werden, da die eingedampften Stammlösungen in der Kälte rasch Wasser anziehen, sodass bei längerem Stehen das Ergebnis ebenfalls verfälscht wird.

I. Al : PO_4 = 1 : 4

Die folgende Tabelle fasst eine ganze Reihe von Versuchen zusammen, bei denen das Verhältnis $\text{Al} : \text{PO}_4 = 1 : 4$ betrug:



Nr.	lsg. g	Stamm- einged. auf g	Fäll- lung bei t°C	Bemerkungen	Subst. Al-Ox. mg	Al	Subst. P/Mo mg	PO ₄	Al:PO ₄
1	37,2	25,3	-15	bei -60°C abge- saugt	726,1 305,9 1002,9 438,2	2,47 2,57	102,44 840,5	36,1	1:4,06
2	35,6	24,1	-15		796,6 417,5	3,10	70,45 693,9	43,3	1:3,96
3	36,2	24,8	-15	mit 200 ml Äther ausgefällt	777,6 388,2 674,9 341,9	2,93 2,97	54,42 520,8 92,60 866,1	42,1 41,1	1:4,00
4	35,0	24,0	-15	mit 100 ml Äther ausgefällt	360,1 185,7 446,6 224,1	3,03 2,95	95,30 907,2	41,9	1:3,98
5	35,1	26,9	-35	mit dem "Ultra- turax" ausgedrückt, nur die wässrige Lsg. analysiert	5 ml 461,4	27,1 mg	1 ml 1752,0	77,0 mg	1:4,03
6	39,6	26,9	-40	durch Schütteln gefällt	752,0 396,2 1111,4 548,0	3,09 2,90	138,55 1339,2 93,35 864,6	42,5 40,7	1:3,96

Tabelle 19:

Stammlösung in der Kälte mit Äther behandelt: Fällungsprodukt Al : PO₄ === 1 : 4

II. Al : PO₄ = 1 : 3,5 :

1	34,2	23,6	-15	mit 150 ml Äther ausgefällt	546,7 290,3	3,12	46,10 395,8	37,6	1:3,45
2	33,0	22,4	-15		482,1 226,9	3,13	55,02 489,1	39,1	1:3,54
3	33,0	22,4	-15		689,2 339,0	2,90	75,59 606,4	35,3	1:3,46
4	36,3	25,4	-15	nur auf 70% ein- geengt	823,6 434,7	3,10	73,04 638,4 138,78 1183,9	38,4 37,4	1:3,47
5	34,4	22,7	-25	auf 68% eingeeengt	1198,8 535,2 659,6 329,2	2,62 2,93	83,72 666,1	35,0	1:3,57
6	34,8	23,7	-15	Äther nicht vorge- kühlt	735,8 372,0 848,9 439,7	2,97 3,04	134,66 1137,0 97,60 833,2	37,1 37,5	1:3,52

Tabelle 20:

Stammlösung in der Kälte mit Äther behandelt: Fällungsprodukt Al : PO₄ === 1 : 3,5

III. $Al : PO_4 = 1 : 3 :$

Nr.	Gewaschen mit ml abs. Äther	Subst. mg	Al-Ox. mg	Al	Subst. mg	P/Mo mg	PO_4	$Al:PO_4$	Washed enth. mg PO_4
1	-	446,6	224,1	2,95	95,30	907,2	41,9	1:4,04	-
	40	600,0	336,7	3,29	152,00	1286,0	37,2	1:3,22	1030
	80	515,3	313,8	3,58	226,40	1976,5	38,4	1:3,05	95,8
	120								33,8
	160								12,0
	methanolische Lsg.	enthält in 5 ml: 22,79 mg					240,4 mg	1:3,00	
2	-	587,4	302,7	3,03	56,00	529,0	41,5	1:3,91	-
	40	515,7	296,9	3,38	149,20	1296,1	38,2	1:3,22	1227
	80	428,2	249,1	3,42	79,18	679,2	37,6	1:3,14	157
	120	406,0	228,3	3,30	85,86	700,1	35,9	1:3,10	57,5
3	-	540,3	302,8	3,29	98,46	882,5	39,4	1:3,50	
		867,6	458,5	3,10					
	75	545,9	345,6	3,72	116,46	1065,0	40,2	1:3,06	
	150	506,8	339,7	3,94	144,20	1351,2	41,2	1:2,97	
	methanolische Lsg.	enthält in 5 ml: 15,9 mg					167,5 mg	1:2,99	

Tabelle 21:

Fällungsprodukte nach Tabelle 19 und 20 erschöpfung mit Äther extrahiert, ergeben Produkte der Grenzzusammensetzung $Al:PO_4 = 1:3$

Wäscht man die nach Tabelle 19 und 20 gewonnenen Niederschläge mit absolutem Äther nach, dann wird Phosphorsäure entfernt und man erhält als Endprodukt eine Substanz mit der Zusammensetzung $Al : PO_4 = 1 : 3$. Zur genauen Al- und H_2PO_4 -Bestimmung wurde das Endprodukt in Methanol gelöst. Analysenwerte s. Tabelle 21.

c. Eigenschaften der Produkte

von Abschnitt b/I, II und III:

Weisse, feinpulverige Substanzen, die an der Luft und auch im Vakuum unter Abgabe von Äther zersetzt werden. Haltbar nur unter Kühlung bei mindestens $-15^{\circ}C$. Wie schon erwähnt lösen sich alle diese Produkte in Methanol und Wasser. Aus dem gleichen Grund wie oben werden die Substanzen von allen anderen Lösungsmitteln sofort zersetzt, da der zur Stabilisierung nötige Äther entfernt wird: Äthanol, Benzol, Gasolin. Es bilden sich plastische Massen. Die methanolische Lösung ist nur bei $-10^{\circ}C$ haltbar. Sie zeigt einige Besonderheiten, die daran zweifeln lassen, dass es sich um eine echte Lösung handelt.

Reaktionen der methanolischen Lösung:

Lässt man die unter Kühlung hergestellte methanolische Lösung sich auf Zimmertemperatur erwärmen, dann trübt sie sich und scheidet einen Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung variiert.

Al: 10,96	PO ₄ : 65,4	Al:PO ₄ = 1 : 1,70
11,57	63,4	1,56
10,39	65,1	1,78
10,76	62,6	1,65

Die Zusammensetzung des Niederschlages strebt einem Grenzwert von 1:1,5 zu wie folgender Versuch zeigt:

100 ml einer Lösung, die 454 mg Al und 4808 mg PO₄ enthielt, wurde am Wasserbad langsam zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Aufkochen hatte sich ein dicker, weisser Niederschlag abgesetzt. Abfiltriert und mit absolutem Methanol nachgewaschen. Über CaCl₂ getrocknet. Ausbeute 1,75 g.

48,1 233,4 184,3 174,7 mg Subst.: 96,9 460,3 371,5 350,9 mg Al-Oxinat
35,5 45,5 51,7 mg Subst.: 503,4 637,3 742,0 mg P/Mo

gef.: Al: 11,83 11,58 11,82 11,79 PO₄: 62,4 61,6 63,1

Al : PO₄ == 1 : 1,51

Weisser, amorpher Körper, in kaltem Wasser unlöslich.

Lässt man eine Lösung auf Zimmertemperatur erwärmen und kühlt sie anschliessend rasch wieder ab auf -10°C, so geht der gebildete Niederschlag wieder in Lösung. Lässt man die erwärmte Lösung mit dem Niederschlag dagegen einige Zeit stehen, dann wird dieser unlöslich.

d. Isolierung eines Körpers mit Al:PO₄ = 1:4 aus NH₃-haltiger Stammlösung:

32,4 g Stammlösung (enth. 26,6 mmol Al) wurden mit 2,0 ml Ammoniaklösung (d = 0,940, enth. 16,4 mmol NH₃) versetzt und auf 22,2 g eingedampft. Diese Lösung wurde in ein auf -15°C gekühltes Becherglas gegeben, mit 150 ml Äther überschichtet und mit einem dicken Glasstab kräftig durchgerührt. Es bildet sich eine pulverige, schnell untersinkende Masse, die mit dem im Abschnitt a beschriebenen Gerät mit trockenem Stickstoff abgepresst wurde. Das Rohprodukt und die mehrmals mit absolutem Äther gewaschene Substanz wurde auf die gleiche Weise analysiert wie auf Seite 57 angegeben. Vor jeder Probenahme (ausser bei Versuch 1) wurde mindestens eine halbe Stunde kräftig Luft durchgesaugt, da sich zeigte, dass ohne diese Massnahme die Reste von Phosphorsäure nicht auszuwaschen waren. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 22 (S. 61) zusammengefasst.

Die Eigenschaften der so isolierten Substanzen weichen erheblich von denen aus NH₃-freier Lösung ab:

Nr.		Subst. Al-Ox. mg	Al mg	Subst. P/Mo mg	PO ₄	Al:PO ₄
1	Rohsubstanz nach kräftigem Durchsaugen von Luft	507,9 643,0 420,4	230,5 295,0 205,9	57,81 52,31 66,28	582,5 521,0 811,0	1:4,65 1:4,56
	2 mal mit 40 ml abs. Äther gewaschen	367,9 476,9	206,1 241,2	51,94 52,09	612,3 521,0	1:4,20
	nach kräftigem Durchsaugen von trock. Luft (30 Minuten)	723,2 198,5 355,2	365,7 155,4 276,4	2,97 4,60 4,57	63,9 64,9	1:3,99
2	Rohsubstanz 2 mal mit 40 ml abs. Äther gewaschen und 45 Min. kräftig trock. Luft durch- gesaugt	318,2 332,8 183,6	185,1 195,0 133,7	49,08 62,88 29,20	592,3 747,1 395,4	1:4,36 1:3,97
	nochmals 2 mal mit 40 ml abs. Äther gewaschen und 1/2 Std. kräftig trock. Luft durchgesaugt	358,1	277,1	59,50	869,7	1:4,02
3	Rohprodukt 4 mal mit 40 ml abs. Äther gewaschen und 1/2 Std. kräftig trock. Luft durchgesaugt	219,7 520,8	111,3 265,3	48,34	466,5	1:4,05

Tabelle 22:

Stammlösung bei Anwesenheit von NH₃ in der Kälte nach dem Eindampfen mit absolutem Äther behandelt

- Die Beständigkeit ist wesentlich grösser. Ein kräftiges Durchleiten von trockener Luft ist hier zur Reindarstellung nötig, während die aus reiner Stammlösung isolierten Substanzen auf diese Weise rasch zersetzt werden.
 - Die Substanz löst sich nicht mehr in Methanol, sondern wird von diesem in unübersichtlicher Weise zersetzt. Es bleibt ein Körper mit dem ungefähren Atomverhältnis Al : PO₄ = 1 : 2 zurück.
 - Das vorliegende Präparat enthält geringe Mengen NH₃ gebunden.
- Zur Bestimmung des NH₃-Gehaltes wurde die gesamte Menge des Versuches Nr. 1 von Tabelle 22 in verdünnter H₂SO₄ gelöst und aliquote Teile der Lösung analysiert.
- 10 ml Lösung: 211,8 mg Al-Ox.
1 ml Lösung: 390,1 388,6 mg P/Mo
20 ml Lösung: 2,99 3,10 ml 0,1 n H₂SO₄
- Al: 12,43 mg/10 ml Lsg.
PO₄: 17,18
17,09 mg/ 1 ml Lsg.
NH₃: 5,09
5,28 mg/20 ml Lsg.
- Al : PO₄ : NH₃ ===
1 : 3,98: 0,665

C. Das Verhalten wässriger Lösungen, die Al- und H_2PO_4 -Ionen enthalten

Substanzen:

Für die Messungen wurde eine 0,2 m Lösung von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ in bidestilliertem Wasser verwendet. Dieses wurde kontinuierlich aus einfach destilliertem Wasser über KMnO_4 und unter N_2 hergestellt und in Polyäthylengefäßen aufbewahrt. Die Leitfähigkeit betrug:

$$3,7 \cdot 10^{-6} \text{ l/Ohm.cm}$$

sodass der dadurch eingebrachte Fehler unter der Messgenauigkeit sämtlicher Messungen lag.

Als $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ wurde ein rein weisses, nach den eingangs beschriebenen Methoden dargestelltes Produkt verwendet, das nach der Analyse theoretische Zusammensetzung besass:

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$
(Lol.-Cew. 318)

26,40	36,38 mg Subst.:	539,5	743,9 mg F/Mo
168,0	164,4 mg Subst.:	242,6	239,7 mg Al-Oxinat
gef.:	Al: 8,49	8,56	PO_4 : 89,9 89,9
ber.:	8,49		89,6

Leider stehen die Eigenschaften der Substanz einer weiteren Reinigung im Wege, da weder ein Umfällen noch ein Umkristallisieren möglich ist. Daher mussten hier, wie bei allen anderen Versuchen mit Lösungen von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, geringe Unsicherheiten in Kauf genommen werden. Zudem zeigten die fertiggestellten Lösungen, ganz gleich, ob die Substanz in Wasser gegeben wurde oder das Wasser auf die Substanz gegossen wurde, eine sich langsam absetzende geringe Trübung. Diese Trübung hatte jedoch keinen Einfluss auf die Messwerte, wie an filtrierten und unfiltrierten Lösungen erkannt wurde.

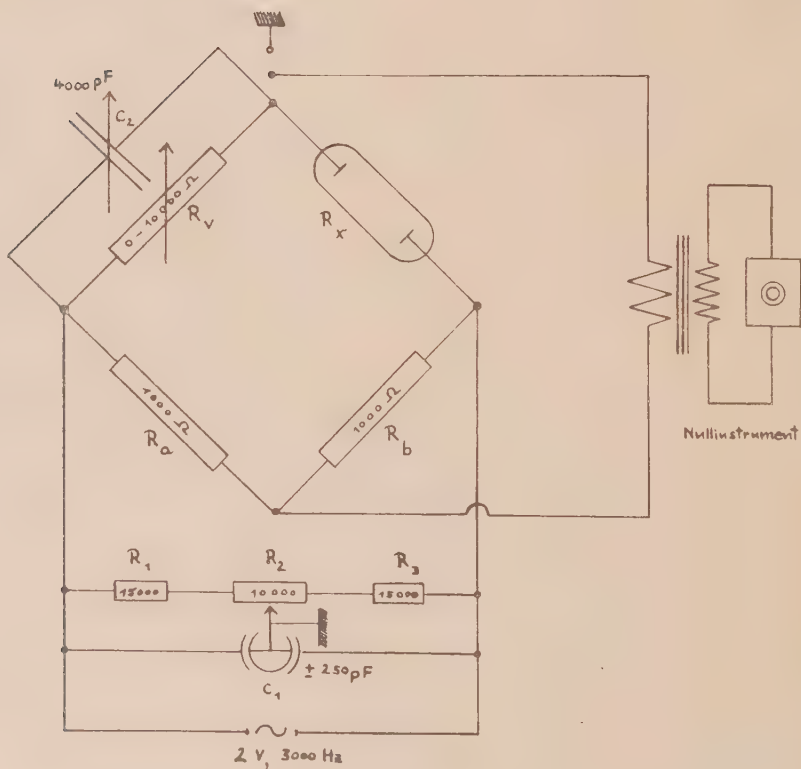
Für die Kochversuche von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen (s. Seite 76) wurde nur gewöhnliches destilliertes Wasser verwendet.

Die verwendete 0,1 n NaOH war Titrisolampullen der Firma E. Merck, Darmstadt, entnommen.

1. Leitfähigkeitsmessungen:

a. 'Apparatur':

Brücke: Als Brücke diente ein von Herrn Prof. K. ANDRESS selbst gebautes Gerät nach T. SHEDLOWSKY (J.Am.Chem.Soc. 52, 1793 - 1930), dessen Schaltbild nachstehend gezeigt sei:



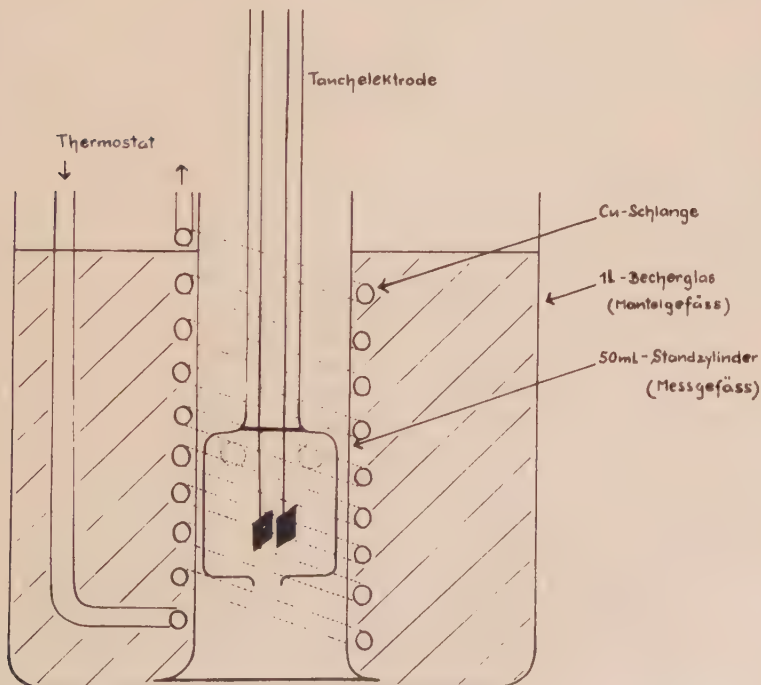
Anzeige: Als Nullinstrument diente der Verstärkerteil und eine Abstimmanzeigeröhre einer Philips-Messbrücke. Die Zuleitung war abgeschirmt und geerdet.

Summer: Als Stromerzeuger diente ein einfacher Röhrensummer.

Messzelle: Zur Aufnahme der zu messenden Lösung diente ein 75 ml Messzylinder, der in einem 1 l Becherglas stand. Diese Anordnung vereinigte die Vorzüge hohen Füllungsgrades bei nur geringer Menge Lösung.

Eine von einem Thermostaten gespeiste Kupferrohrschlange sorgte für konstante Temperatur in der Badflüssigkeit (Wasser). Der Temperaturausgleich war gut, Wasserbad und Messlösung hatten die gleiche Temperatur von $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$.

Beim Wechseln der zu messenden Lösung konnte das Messgefäß mit einem Griff herausgenommen werden.



Das als Tauchelektrodenmesszelle ausgebildete Elektrolytgefäß besaß zwei platinierter Platinelektroden von je 0,5 qcm Fläche im Abstand von 12,5 mm, deren Widerstandskapazität durch Messung von 0,01 m KCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurde:

t°C	K von 0,01 m KCl-Lsg.	gem. Widerstand	C = K KCl · W _{gem.}
23	0,001359	272,2	0,3699
26	0,001441	256,6	0,3696
		Mittelwert:	0,3698

b. Messergebnisse:

Es wurde von 0,2 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung an abwärts bis zu $1,32 \cdot 10^{-4}$ m in Verdünnungsschritten von je 2,5-fach gemessen. Jede Ablesung wurde 4 bis 6 mal wiederholt und dann das Mittel genommen. Die Prüfung auf Reproduzierbarkeit geschah durch eine Vergleichslösung bekannter Konzentration. Die untere Grenze der Messungen bei $1,32 \cdot 10^{-4}$ war durch die Eigenleitfähigkeit des Wassers und die Einflüsse der Atmosphäre gegeben.

Nr. c(Mol/l)	W e r t e (Ohm)						Mittelwert
	I	II	III	IV	V	VI	
1. 0,2	46,0	44,0	44,6	44,6	44,0	42,0	44,2
2. 0,08	71,0	70,8	71,0	71,0	71,0	71,6	71,1
3. 0,032	114,0	114,2	114,2	114,0	114,2	114,0	114,1
4. 0,0128	187,6	187,6	187,7	187,5	187,5	187,0	187,5
5. 0,00512	322,0	321,0	321,9	321,6	322,3	321,0	321,6
6. 0,00205	589,0	588,3	590,3	589,6	590,5	590,5	589,6
7. 0,00082	1160	1159	1160	1158	1160	1160	1159,5
8. 0,000328	2537	2536	2547	2542	2543	-	2541
9. 0,000132	5742	5709	5687	5678	-	-	5704
10. 0,008	240,0	242,3	241,3	241,7	240,0	241,3	241,1

Tabelle 23:

Gemessene Elektrolytwiderstände W einer $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung.

Daraus wurden die Äquivalentleitfähigkeiten Λ_c berechnet:

c (Mol/l)	W (Ohm)	$\kappa = \frac{0,2698}{W} (\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c} \cdot 1000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Ohm Mol}}$
0,2	44,2	$8,37 \cdot 10^{-2}$	41,8
0,08	71,1	$5,20 \cdot 10^{-3}$	65,1
0,032	114,1	$3,24 \cdot 10^{-3}$	101,3
0,0128	187,5	$1,97 \cdot 10^{-3}$	154,1
0,008	241,1	$1,53 \cdot 10^{-3}$	191,7
0,00512	321,6	$1,15 \cdot 10^{-3}$	224,6
0,00205	589,6	$6,27 \cdot 10^{-4}$	305,3
0,00082	1159,5	$3,19 \cdot 10^{-4}$	388,8
0,00032	2541	$1,46 \cdot 10^{-4}$	443,7
0,000132	5704	$6,48 \cdot 10^{-5}$	490,9

Tabelle 24:

Äquivalentleitfähigkeiten Λ_c von verdünnten $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen.

Tafel 1c (S. 66a) zeigt Λ_c gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen.

Zur Extrapolation auf Λ_∞ wurde nicht die einfache Darstellung verwendet, sondern die Debye-Hückel-Onsager-Gleichung:

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - \kappa \cdot \sqrt{c}$$

Diese Gleichung geht für $c = 0$ in $\Lambda_c = \Lambda_\infty$ über. Sie sollte eigentlich eine Gerade ergeben, wenn die für schwache Elektrolyte gültige Form:

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - \kappa \cdot \sqrt{\alpha \cdot c}$$

angewandt würde. Infolge der hier nicht fassbaren Grösse α wird jedoch die oben stehende Gleichung erst dann eine Gerade, wenn $\alpha \rightarrow 1$ geht, was die Extrapolation erleichtert.

Die graphische Extrapolation ergibt:

$$\Lambda_\infty = 700 \pm 70 \quad (25^\circ\text{C})$$

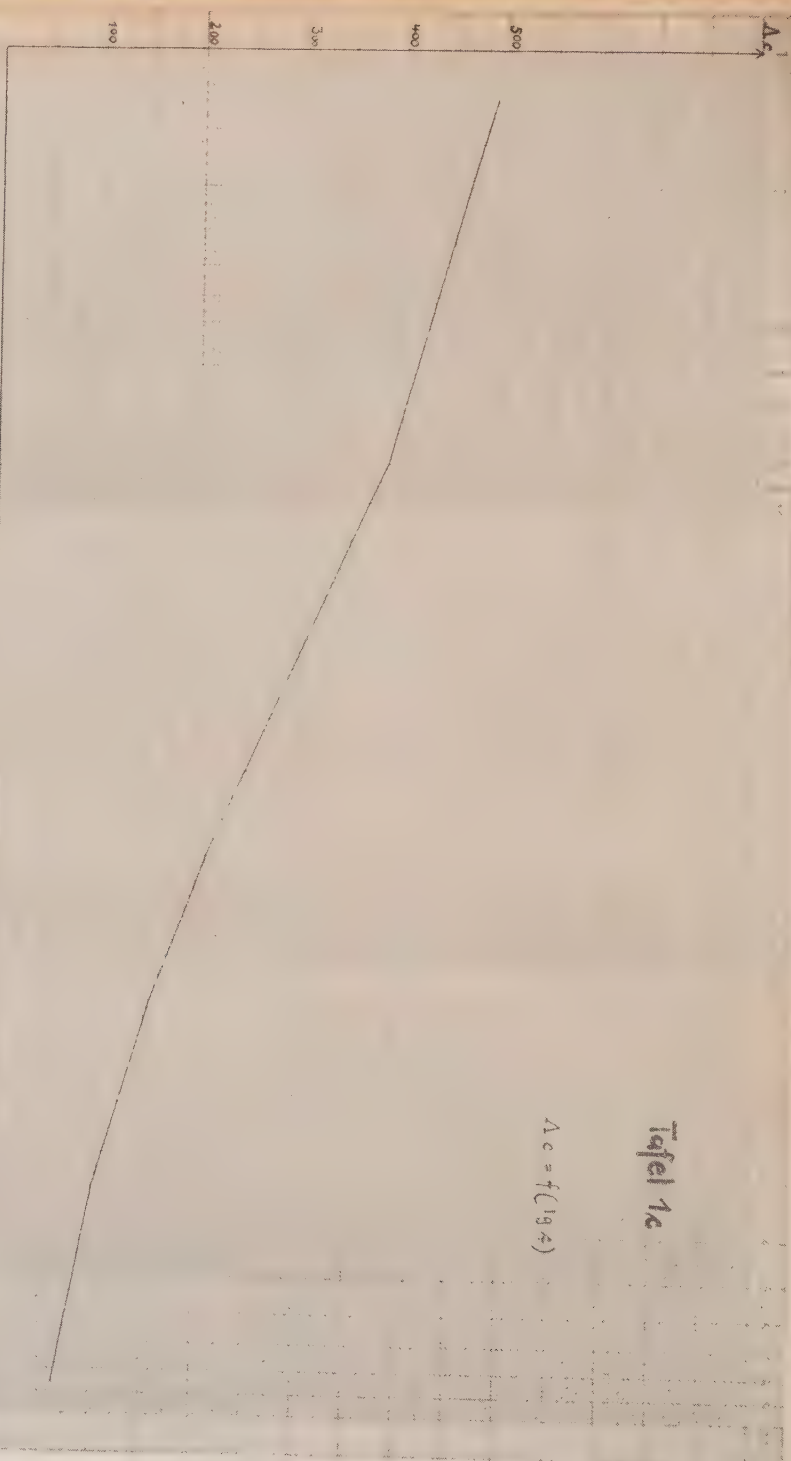
Was den theoretischen Werten

$$\Lambda_\infty = 2\Lambda_{\infty, \text{H}} + 2\Lambda_{\infty, \text{H}_2\text{PO}_4}^- = 2 \cdot 349,7 + 2 \cdot 36 = 771,4 \quad (25^\circ\text{C})$$

entspricht. Die Abhängigkeit von Λ_c vom der Quadratwurzel der Konzentration und die Extrapolation ist in Tafel 2c auf Seite 66b gezeigt. Die grosse Schwankung der Extrapolation dürfte auf die prinzipiellen Schwierigkeiten der Leitfähigkeitsmessung bei mehrwertigen Ionen und die Vernachlässigung der wahrscheinlichen Adsorption von H-Ionen zurückzuführen sein.

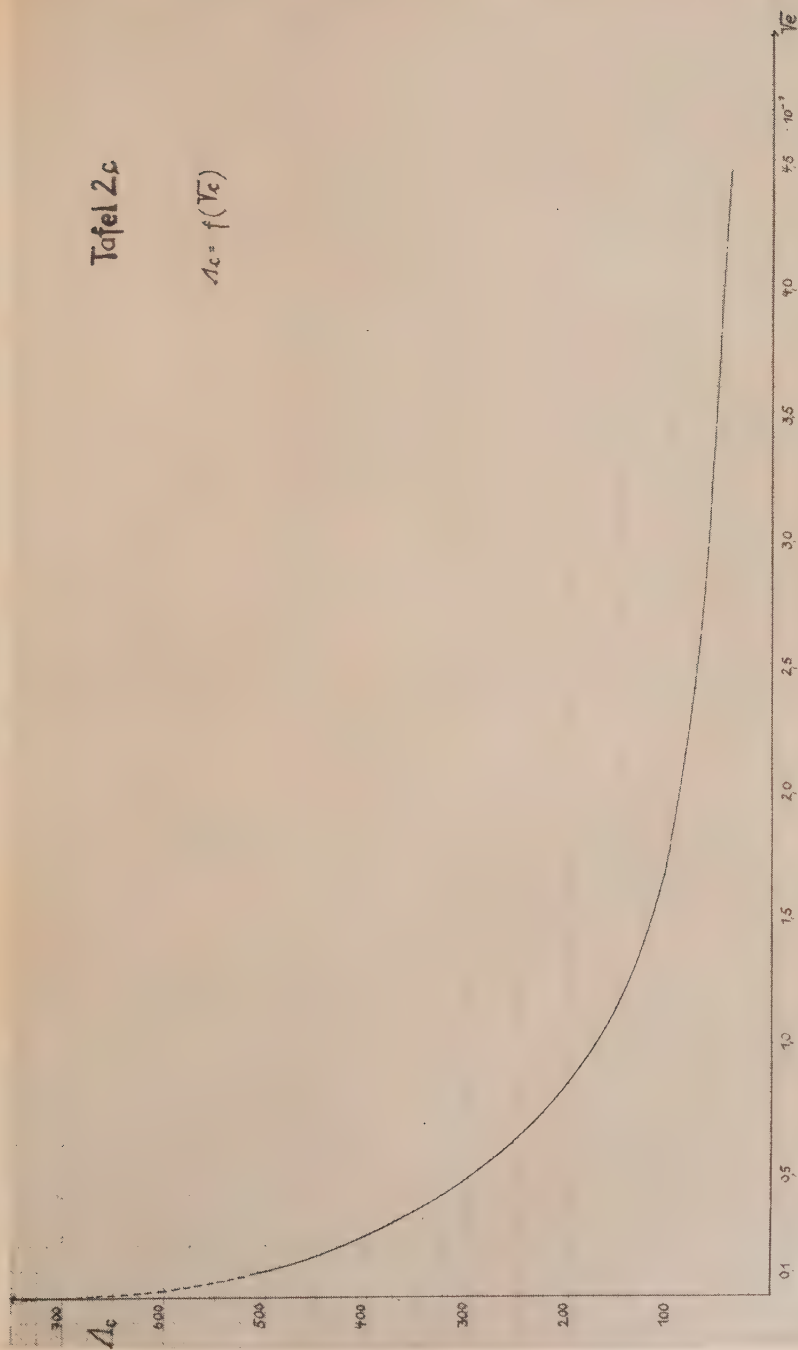
Tafel 1c

$$\Delta c = f(194)$$



Tafel 2c

$$A_c = f(\sqrt{t})$$



$\sqrt{c} \cdot 10$	$\sqrt{c}$
4,46	41,8
2,83	65,1
1,79	101,3
1,13	154,1
0,895	191,7
0,716	224,6
0,453	305,3
0,286	388,8
0,181	443,7
0,115	490,9

Tabelle 25:

Anwendung der Onsager-Gleichung auf verdünnte $\text{Al}(\text{H}_2\text{FO}_4)_3$ -Lösungen.

pH-Messungen der verdünnten $\text{Al}(\text{H}_2\text{FO}_4)_3$ -Lösungen:

Apparatur:

Die pH-Messungen wurden mit dem neuen Universal-Labor-pH-Meter der Firma Martmann & Braun, Frankfurt a/M, durchgeführt *).

Die beiden Ableiteelektroden waren: Eine gesättigte Kalomel-Elektrode der Firma Beckmann Inc., messfertig und eine Glaselektrode der Firma Ingold.

Diese Glaselektrode hat sich im Betrieb als äusserst praktisch erwiesen, da hier die Glaskugel von einem Mantel aus extra starkem Glas umgeben ist. Die Ansprechbarkeit leidet nicht darunter, da die Flüssigkeit durch zwei grosse, ovale Öffnungen ungehindert Zutritt hat. Die Elektrode selbst wird durch den Mantel fast unempfindlich gegen Stoss und Schlag.

Messwerte:

Zur pH-Messung wurden die gleichen Lösungen wie zur Leitfähigkeitsmessung verwendet. Vor und nach jeder Messung wurde eine Eichung durchgeführt, um Nullpunktsschwankungen des Instruments auszuschalten.

Der für die Eichung verwendete Puffersatz (64) bestand aus:

0,01 m Kalium-Tetraoxalat	pH: 2,16
bei 25°C gesättigte Lösung von $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	3,56

Es sei an dieser Stelle dem Fond de Chemie herzlich für die Überlassung dieses Gerätes gedankt.

0,05 m Kaliumphthalatlösung	pH: 4,01
Standard-Azetat nach Michaelis	4,62
0,025 m KH_2PO_4 und 0,025 m $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	6,92

In der nun folgenden Tabelle sind die pH-Werte verdünnter $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration zusammengestellt.

c (Mol/l)	pH
0,2	1,97
0,08	2,12
0,032	2,21
0,0128	2,40
0,008	2,50
0,00512	2,69
0,00205	2,88
0,00082	3,18
0,000132	3,85

Tabelle 26:

pH-Werte verdünnter $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen bei 25°C

c. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{AlPO}_4 + 2 \text{H}^+$:

Bezeichnet man die eingewogene Gesamtkonzentration des Al mit a, die eingewogene Konzentration an H_2PO_4 mit b und die gemessene H-Ionenkonzentration mit c,

dann ist, da für je 2 H-Ionen 1 Al-Ion verschwindet, die tatsächliche Konzentration des Al-Ions

$$a = \frac{c}{2},$$

da für je 2 H-Ionen 1 H_2PO_4^- -Ion verschwindet, die tatsächliche Konzentration des H_2PO_4^- -Ions

$$b = \frac{c}{2}$$

und da für je 2 H-Ionen 1 AlPO_4 entsteht, die tatsächliche Konzentration des AlPO_4

$$\frac{c}{2}.$$

In die Gleichgewichtsbedingung eingesetzt ergibt sich:

$$K = \frac{(AlPO_4)(H)^2}{(Al)(H_2PO_4)} = \frac{c^3}{2(a - \frac{c}{2})(b - \frac{c}{2})}$$

Bei dieser Rechnung wurde bewusst vernachlässigt:

1. Die Eigendissoziation des $\text{H}_2\text{FO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HFO}_4^{2-}$
2. Das Gleichgewicht $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$
3. Die Reaktion $\text{H}_2\text{FO}_4^- + \text{H}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{FO}_4$
4. Die Aktivitätskoeffizienten
5. Eine Adsorption von H-Ionen an kolloidalem AlPO_4

Die beiden ersten Gleichgewichtsbedingungen sind in saurer Lösung weit zu Gunsten von Al^{3+} und H_2FO_4^- zurückgedrängt. Die Dissoziation der H_2FO_4^- wird in verdünnteren Gebieten rasch vollständig. Auch die Aktivitätskoeffizienten verschwinden dann weitgehend. Unter diesen Voraussetzungen ergaben sich für K folgende Werte:

pH-Wert	$c_{\text{Al}(\text{H}_2\text{FO}_4)_3} (\text{Mol/l})$	$K \cdot 10^3$
1,84	0,3	0,0058
1,97	0,2	0,0080
2,00	0,1	0,0178
2,12	0,08	0,0122
2,21	0,032	0,0436
2,40	0,0124	0,081
2,50	0,008	0,111
2,69	0,00512	0,073
2,88	0,00205	0,152
3,18	0,00082	0,114
3,85	0,000132	0,073

Tabelle 27:

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{FO}_4^- \rightleftharpoons \text{AlPO}_4 + 2 \text{H}^+$

Während die ersten 5 Werte eine deutliche Abhängigkeit von der Ionenstärke zeigen und hier auch die gemachten Voraussetzungen nicht ganz zutreffen dürften, kann man für die letzten 6 genügende Konstanz feststellen um die Bildung eines Mittelwertes zu rechtfertigen.

$$K = (0,098 \pm 0,029) \cdot 10^{-3}$$

Um ganz sicher zu gehen, sollte nun geprüft werden, ob die von N. BJERRUM und C.R. DAHM (9) angegebenen Komplexe nicht ein besseres oder gleichgutes Ergebnis in Bezug auf die Deutung der pH-Werte von $\text{Al}(\text{H}_2\text{FO}_4)_3$ -Lösungen liefern. Es wurden also folgende Gleichgewichte nachgerechnet:

Gleichung nach N. Bjerrum (9)	Gleichgewichts- formel	berechnete K-Werte für pH:	2,40	2,50	2,69	2,88	3,18	3,85
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{HPO}_4)^+ + \text{H}^+$	$K = \frac{c^2}{(a-c)(b-c)}$	0,052	0,102	0,106	0,508	1,67	—	—
$\text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{IO}_4)^+ (\text{HPO}_4)^- + \text{H}^+ + \text{K}$	$K = \frac{c^2}{(a-c)(b-2c)^2}$	0,00193	0,0069	0,0112	0,2	3,64	—	—
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{IO}_4)^2- (\text{HPO}_4)^+ + \text{H}^+ + \text{K}$	$K = \frac{c^2}{(a-c)(b-3c)^3}$	0,0000989	0,000708	0,00185	0,244	49,3	—	—
$\text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{HIO}_4)^2- + 2 \text{H}^+ + \text{K}$	$K = \frac{c^3}{2(a-\frac{c}{2})(b-c)^2}$	0,00251	0,0059	0,0062	0,037	0,095	0,378	—
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{IO}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{FIO}_4)^2- (\text{HIO}_4)^2- + 2 \text{H}^+ + \text{K}$	$K = \frac{c^3}{2(a-\frac{c}{2})(b-\frac{2}{2}c)^3}$	0,000087	0,000359	0,00603	0,0119	0,101	4,1	1,03
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{IO}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{HFO}_4)^3- + 3 \text{H}^+ + \text{K}$	$K = \frac{c^4}{3(a-\frac{c}{3})(b-c)^3}$	0,00018	0,00056	0,00059	0,0058	0,0195	0,142	—
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{AlHPO}_4^+ + 2 \text{H}^+ + \text{K}$	$K = \frac{c^3}{2(a-\frac{c}{2})(b-\frac{c}{2})}$	0,081	0,111	0,073	0,125	0,114	0,073	1,0 ⁻³

*) Hier ergeben sich negative Werte.

Tabelle 28:

Zum Vergleich seien hier
die Werte von Tabelle 27
wiederholt.

iner Gleichgewichtskonsta
(9) geforderten Komplexe

Mit Hilfe der gemessenen pH-Werte und unter Zugrundelegung des Gleichgewichtes



wurde nun versucht die Leitfähigkeit zurückzurechnen und mit der gefundenen Leitfähigkeit zu vergleichen:

Aus den durch die Einwaage bestimmten Konzentrationen der Leitfähigkeitsträger und den gemessenen pH-Werten wurden wie oben die tatsächlichen Konzentrationen ausgerechnet und mit der Äquivalentleitfähigkeit multipliziert. Die Summe der so gewonnenen H-, Al- und H_2PO_4^- -Leitfähigkeiten muss mit sinkender Konzentration an die gemessene Leitfähigkeit herankommen. Als Ionenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung diente zur Berechnung für das H-Ion der Wert 349,7, für das Al-Ion 189 und für das H_2PO_4^- -Ion 36. Diese Zahlen wurden dem "Taschenbuch für Chemiker und Physiker" von LAX-D'ANS entnommen.

c(Mol/l)	κ_{H^+} .10 ³	$\kappa_{\text{Al}^{3+}}$.10 ³	$\kappa_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$.10 ³ ⁴	$\kappa_{\text{ber.}}$	$\kappa_{\text{gem.}}$	f_λ
0,2	3,742	36,79	14,21	54,742	8,367	0,153
0,1	3,497	17,59	10,62	32,067	6,043	0,188
0,08	2,658	14,40	8,503	25,561	5,204	0,204
0,032	2,168	5,462	3,344	10,974	3,241	0,296
0,0128	1,399	2,041	1,310	4,750	1,972	0,415
0,008	1,119	1,210	0,806	3,135	1,534	0,491
0,00512	0,724	0,771	0,516	2,011	1,150	0,572
0,00205	0,465	0,261	0,197	0,923	0,627	0,680
0,00082	0,234	0,093	0,077	0,404	0,319	0,790
0,000132	0,050	0,011	0,012	0,073	0,065	0,891

Tabelle 29:

Vergleich berechneter und gemessener Leitfähigkeit verdünnter $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lsg.

Der Wert f_λ ist in der Tafel 3c in seiner Abhängigkeit von $\log c$ aufgetragen. Zum Vergleich ist in das gleiche Schaubild auch die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$ (ebenfalls aus dem "Taschenbuch für Chemiker und Physiker") eingetragen. Man erkennt, dass beide Werte ähnliche Abhängigkeiten zeigen und daher von f_λ der obigen Rechnung als von einem Leitfähigkeitskoeffizienten gesprochen werden kann. Die Abweichung des letzten Wertes 0,891 von 1,000 dürfte zum grossen Teil auf Messfehlern und Unsicherheiten der verwendeten Konstanten beruhen.

d. Fehlerbetrachtung:

Es lässt sich zeigen, dass die berechneten Gleichgewichtskonstanten gegen kleine pH-Schwankungen recht empfindlich sind. So vermag eine Ungenauigkeit des pH-Wertes von 0,12 den Wert für die Gleichgewichtskonstante bereits auf $0,25 \cdot 10^{-3}$ zu erhöhen, das ist das Dreifache ihres gefundenen Wertes.

0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0

0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0

Tafel 3c

$$I \quad f_1 (M_1 (M_2 P_3)_3) = f(\log x)$$

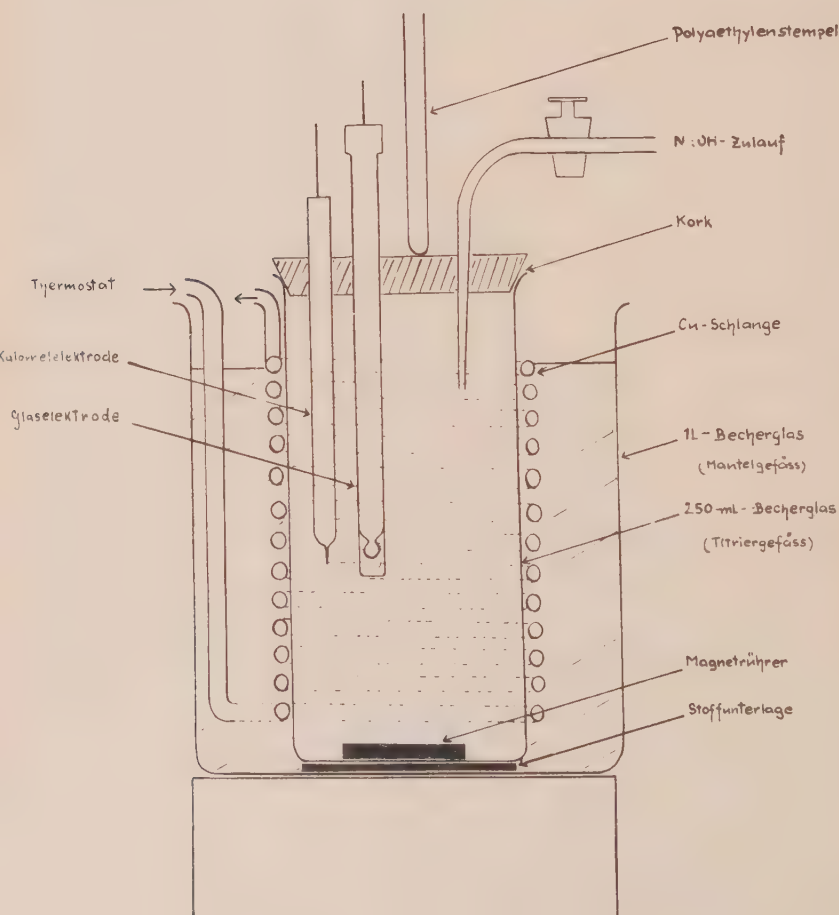
$$II \quad f_2 (M_1 (M_2 P_3)_3) = f(\log x)$$

I I

Nimmt man nun den für das Gerät angegebenen Genauigkeitswert von 0,02 pH, was einer Schwankung von 0,04 pH entspricht, dann erhält man daraus schon eine Unsicherheit des K-Wertes von $0,08 \cdot 10^{-3}$, das sind 100% des Gleichgewichtswertes. Damit dürften die Schwankungen der errechneten Gleichgewichtskonstanten erklärt sein.

3. Elektrometrische pH-Titration wässriger $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen mit 0,1 n NaOH:

a. Apparatur:



Hier wurde das gleiche pH-Messgerät verwendet wie bei den anderen pH-Messungen. Das Titriergefäß (ein 250 ml Becherglas) stand in einem mit Wasser gefüllten 1 l Becherglas als Temperiergefäß umgeben von einer Kupferspirale, welche von Thermostatenwasser durchflossen war. Um den Auftrieb zu verhindern wurde das Becherglas mit einem Polyäthylenstempel am Kork festgehalten. Zwischen den Böden der beiden Bechergläser befand sich eine Stoffschicht. Die ganze Anlage stand auf einem Magnetrührer.

b. Messwerte:

Es wurden 3 Messreihen an je 100 ml $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen der Konzentrationen 0,1 m , 0,066 m und 0,033 m durchgeführt. Jede Kurve wurde zweimal durchgemessen. Es ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede, welche die für das Instrument angegebene Messgenauigkeit von 0,02 pH überschritten.

Der Einfluss der Verdünnung auf den pH-Wert wurde für alle Lösungen gesondert festgestellt:

100 ml 0,1 m NaH_2PO_4 pH: 4,27 mit 100 ml H_2O verdünnt pH: 4,35

100 ml 0,1 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ pH: 2,10 mit 100 ml H_2O verdünnt pH: 2,28

Diese Effekte liegen im Bereich von 0,1 - 0,2 pH, sodass sie, da ja hauptsächlich nach der Gestalt der Kurve gefragt ist, ohne Bedeutung sind.

Vor und nach jeder Kurve wurde das pH-Meter neu geeicht.

In den steilen Teilen der Kurven bei Anwesenheit von Niederschlag zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des pH-Wertes von der Tropfgeschwindigkeit der Titrierflüssigkeit. Sofort nach der raschen Zugabe lag der pH-Wert wesentlich höher als nach einigem Warten. Der Unterschied betrug etwa 0,10 - 0,15 pH. Um dem Gleichgewicht Zeit zur Einstellung zu geben, wurde in diesem Gebiet mit der sehr kleinen Tropfgeschwindigkeit von 0,5 ml pro Minute gearbeitet.

Die Messwerte befinden sich in Tabelle 30 (S. 74). In Tafel 4c (S.74a) ist der pH-Wert als Funktion der zugegebenen 0,1 n NaOH-Menge aufgetragen. Für die Diskussion sei auf den theoretischen Teil Seite 30 verwiesen.

4. Messung des pH-Wertes einer wässrigen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur.

a. Apparatur:

Hier wurden die gleichen Geräte wie in Abschnitt 3 verwendet. Die Temperaturfunktion der Glaselektrode konnte mit Hilfe des pH-Meters ausgeglichen werden.

b. Messwerte:

Als erstes wurden 100 ml einer 0,1 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung gemessen. Leider war durch die Temperaturempfindlichkeit der Glaselektrode (Höchsttemperatur etwa 70°C)

Zugabe ml 0,1 n NaOH	NaH ₂ PO ₄		pH - Wert		Al(H ₂ PO ₄) ₃			
	I	II	I	II	I	II		
	0,1 m		0,1 m		0,066 m	0,033 m		
0	4,32	4,29	2,10	2,10	2,12	2,28	2,29	
5	5,46	5,45	2,14	2,15	2,17	2,38	2,39	
10	5,79	5,79	2,20	2,20	2,22	2,48	2,49	
15	5,99	5,99	2,22	2,22	2,30	2,57	2,60***	
20	6,13	6,13	2,28	2,29	2,36	2,63	2,68	
25	6,27	6,28	2,31	2,31	2,41	2,69	2,73	
30	6,38	6,38	2,36	2,36	2,47	2,75	2,78	
35	6,49	6,50	2,40	2,40	2,51***	2,80	2,82	
40	6,59	6,58	2,43	2,43	2,57	2,83	2,90	
45	6,67	-	2,48	2,49	2,59	2,95	3,00	
50	6,75	6,74	2,50	2,50***	2,60	3,00	3,12	
55	6,84	6,81	2,51	2,51	2,62	3,35	3,45	
60	6,92	6,92	2,53	2,54	2,67	3,97	3,99	
65	7,02	7,01	2,55	2,55	2,70	5,32	5,26	
70	7,12	7,11	2,57	2,57	2,74	5,80	5,78	
75	7,22	7,22	2,58	2,58	2,79	6,06	6,05	
80	7,35	7,35	2,60	2,60	2,81	6,22	6,29	
85	7,50	7,50	2,61	2,60	2,86	6,39	6,40	
90	7,70	7,69	2,63	2,61	2,91	6,50	6,53	
95	8,00	8,00	2,65	2,63	2,99	6,61	6,66	
100	8,82	8,78	2,67	2,68	3,08	6,70	6,70	
105							6,95	
110							7,20	
115							7,48	
120							7,88	
125							8,50	
130							9,17	
135							9,59	
140							9,78	
145							9,89	
150							9,90	
155							10,00	
160							10,03	
165							10,09	
170							10,24	
175							10,45	
180							10,58	
185							10,70	
190							10,82	
195							10,93	
200							11,02	

Bei den mit *** bezeichneten pH-Werten begann ein Niederschlag auszufallen.

Tabelle 30:

Elektrometrische Titration von wässrigen Al(H₂PO₄)₃-Lösungen bei 25°C

Tafel 4c

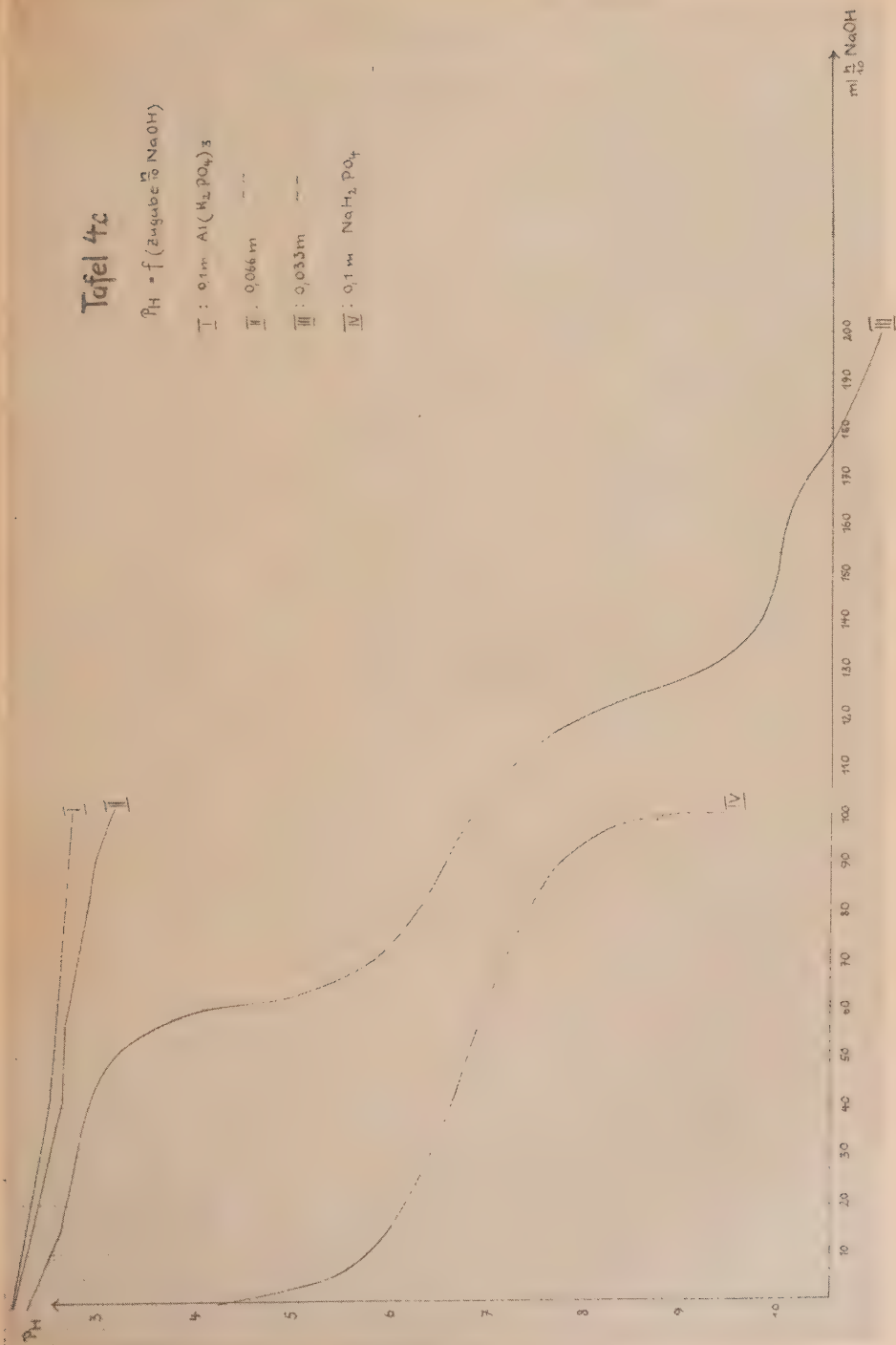
$$pH = f(\text{Zugabe von NaOH})$$

I: 0,1 m $Al(H_2PO_4)_3$

II: 0,066 m

III: 0,033 m

IV: 0,1 m NaH_2PO_4



eine Grenze gesetzt, sodass der Punkt, bei dem der reversible Niederschlag ausfällt (etwa 90 - 95°C) nicht erreicht werden konnte.

Um diesen Ausfällungspunkt bei tieferen Temperaturen zu erfassen, wurde zu 100 ml dieser Lösung 30 ml 0,1 n NaOH gegeben. Dadurch liess sich der Fällungspunkt auf etwa 59°C herabdrücken.

t°C	reine 0,1 m Al(H ₂ PO ₄) ₃ -Lsg.		100 ml 0,1 m Al(H ₂ PO ₄) ₃ -Lsg. versetzt mit 30 ml 0,1 n NaOH	
	I	II	bei steig.Temp.	bei fall.Temp.
21,5	2,04	2,04	-	-
24	-	-	2,40	2,37
34	2,11	-	-	-
38	2,10	-	-	2,42
43	2,17	2,14	-	-
46	-	-	2,57	-
49	2,12	-	-	-
52	2,15	2,18	-	2,43
56	2,16	2,16	-	-
57	-	-	-	2,48
59	-	-	2,48	-
60	2,13	-	-	-
63	2,10	-	2,50	-
66	2,04	-	-	-
70	-	-	2,47	-

Tabelle 31:

Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes einer Al(H₂PO₄)₃-Lösung vor und nach NaOH-Zusatz.

Der Niederschlag, der bei 59°C in dicken, weissen Flocken ausfiel, war nach dem Abkühlen in etwa 6 Stunden wieder verschwunden. Die Schwankungen der Messwerte sind apparativ bedingt, da der Messfehler der Glaselektrode infolge von Kriechströmen und Isolationsschwierigkeiten mit steigender Temperatur grösser wird. Zur besseren Veranschaulichung des Tatbestandes ist die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes wässriger Al(H₂PO₄)₃-Lösungen in Tafel 5c aufgetragen (s. Seite 75a). Als Vergleich ist die pH/t⁰-Abhängigkeit eines Ihtalatpuffers mit eingezeichnet.

Tafel 5c

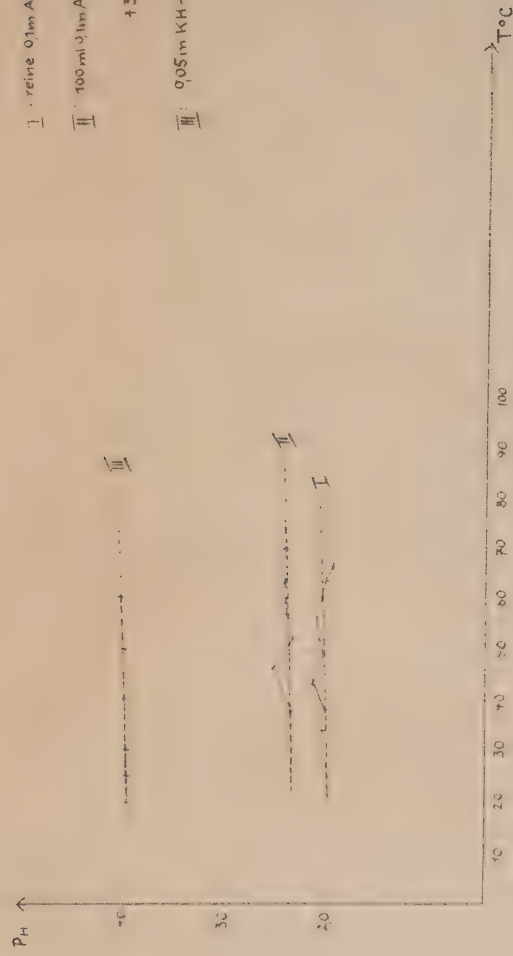
$\text{pH} = f(T^{\circ}\text{C})$

I: reine $0,1\text{m Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lsg.

II: $100\text{ml } 0,1\text{m Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lsg

$+ 30\text{ml } 10\text{N NaOH}$

III: $0,05\text{m KH-phthalat}$ -Lsg



5. Entstehung und Eigenschaften von Niederschlägen, die durch Kochen von sauren,

Al- und H_2PO_4 -Ionen enthaltenden Lösungen entstehen (ERLENMEYER'sche Körper):

a. Konzentrations- und pH-Abhängigkeit der Zusammensetzung dieser Niederschläge:

I. Apparat- und Arbeitsmethodik:

Zur Messung der Abhängigkeit der Zusammensetzung der ERLENMEYER'schen Körper vom pH der Ausgangslösung wurden 100 ml einer 0,05 M $Al(H_2PO_4)_3$ -Lösung mit einer bestimmten Menge 0,1 N NaOH versetzt und dann bis zu 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. In allen Fällen fand bei bestimmten Temperaturen ein Niederschlag an auszufallen, der mit beginnendem Kochen langsam pulverig zu werden begann. Nach 3 Stunden wurde die heisse Flüssigkeit von der Fällung abgesaugt, der teilweise recht fest am Glas haftende Rest herausgekratzt und am Filter 2 - 3 mal kräftig mit Wasser gewaschen. Anschliessend wurde mindestens 24 Stunden über $CaCl_2$ getrocknet. Vor dem Kochen und nach dem Erkalten des Filtrates wurde der pH-Wert gemessen. Alle Niederschläge waren Na-frei.

Zur Kontrolle wurden Proben sämtlicher Lösungen nach dem Versuch im Reagenzglas zum Kochen erhitzt, um zu prüfen, ob noch weitere Ausfällung auftritt.

Zur Messung der Abhängigkeit der Zusammensetzung der ERLENMEYER'schen Körper von der Konzentration der Ausgangslösung wurden 100 ml einer 0,1, 0,2 und 0,3 M $Al(H_2PO_4)_3$ -Lösung einige Zeit ohne Zugabe von NaOH gekocht und wie oben weiter behandelt.

II. Messung der pH-Abhängigkeit:

Nr.	Zugabe ml 0,1 n NaOH	pH-Wert		Zusammensetzung der			Ausb. g	Dauer des Koch.h	Al : PO ₄
		vor	nach	Ausfällung					
			Kochen	Al	PO ₄	H ₂ O			
1	-	2,12	2,00	14,9	59,1	24,4	0,22	2,5	1 : 1,13
2	10	2,33	1,86	17,1	61,6	19,1	0,42	3	1 : 1,03
3	20	2,47	1,98	16,4	60,8	20,0	0,47	2,5	1 : 1,05
4	30	2,52	2,13	14,05	58,7	28,0	0,30	1	1 : 1,19

Tabelle 32:

Abhängigkeit der Zusammensetzung der ERLENMEYER'schen Körper vom pH-Wert der Ausgangslösung

III. Messwerte der Konzentrationsabhängigkeit:

Bei den beiden letzten Versuchen der nun folgenden Tabelle tritt vor der eigentlichen Fällung keine Eintrübung der Lösung ein, sondern der Niederschlag fällt aus der klaren Lösung in grosser Ausbeute aus. Für die Diskussion der Ergebnisse aus II und III sei auf den theoretischen Teil Seite 33 verwiesen.

Konzentration (Mol/l)	pH-Wert		Zusammensetzung der Ausfällung			Ausb. g	Dauer des Koch.h	Al : PO ₄
	vor Kochen	nach Kochen	Al	PO ₄	H ₂ O			
0,1	2,12	2,00	14,9	59,1	24,4	0,22	2,5	1 : 1,13
0,2	2,05	1,48	17,15	62,5	20,1	1,97	1,75	1 : 1,04
0,3	1,89	1,38	15,5	62,4	24,4	1,55	3	1 : 1,14

Tabelle 33:

Abhängigkeit der Zusammensetzung der ERLÉNMEYER'schen Körper von der Konzentration der Ausgangslösung

b. Nacharbeit der Untersuchungen von E. ERLÉNMEYER und R.F. JAMES & J.E. SALMON:

I. E. ERLÉNMEYER (27):

Es wurden 4 Versuche unternommen, die genau die Bedingungen von E. ERLÉNMEYER (27) einhielten:

Reines Al(H₂PO₄)₃ wurde mit der zwanzigfachen Menge Wasser 4 Stunden gekocht, der Niederschlag heiss filtriert und mit heissem Wasser gewaschen.

Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

Nr.	Subst. Al-Ox.		Al	Subst. P/Mo		PO ₄	Subst. Gew.-Verl.		H ₂ O
	mg	mg		mg	mg		mg	mg	
1	239,8	705,8	17,3	57,39	831,0	63,7	720,3	133,5	18,5
				49,00	712,1	64,0			
2	158,4	460,7	17,1				159,1	29,9	18,8
	169,6	495,3	17,1						
3	131,8	386,6	17,2	57,7	836,9	63,8	178,3	34,0	19,2
4	169,6	495,3	17,1	22,45	325,1	63,6	47,3	9,1	19,2
5*)	217,3	637,1	17,2	33,12	469,4	62,3	282,2	53,1	18,8
Mittelwert			17,2			63,5			18,9
AlPO ₄ ·2 H ₂ O ber.: (Mol.-Gew. 158)			17,1			60,1			22,8

*) Präparat von H. SCHLEGEL (2)

Tabelle 34:

Nacharbeit der Vorschrift von E. ERLÉNMEYER (27)

Der Vergleich von Tabelle 33 mit 34 zeigt, dass die Zusammensetzung der ERLÉNMEYER'schen Körper nicht auf das Gewichtsverhältnis Al(H₂PO₄)₃ : H₂O = 1 : 20 in der Ausgangslösung angewiesen ist. Die nun folgende Tabelle bringt die entsprechenden Analysenwerte.

Konz. der Ausgangslsg. (Mol/l)	Subst. mg	Al-Ox. mg	Al	Subst. mg	P/Mo mg	PO ₄	Subst. mg	G.-Verl. mg	H ₂ O
o,1	144,7	420,6	17,1	58,8	822,6	61,5	126,1	24,1	19,1
o,1	167,2	492,7	17,3	64,1	910,7	62,5			
o,1	80,4	234,6	17,1	30,8	435,6	62,2			
o,2	137,0	400,2	17,2	49,5	703,0	62,5	170,7	34,3	20,1
							175,5	34,9	19,9
Mittelwerte:			17,2			62,2			19,7
verglichen mit: (s. Tabelle 34, S. 77)			17,2			63,5			18,9

Tabelle 35:

ERLENMEYER'sche Körper aus anderen Ausgangslösungen dargestellt als in der Originalvorschrift.

Es dürfte damit feststehen, dass die Verbindung



in stöchiometrischer Zusammensetzung nicht auf dem von E. ERLENMEYER (27) begangenen Wege erhalten werden kann.

II. R.F. JAMES und J.E. SALMON:

Die Nacharbeit der Darstellung von R.F. JAMES und J.E. SALMON (46) brachte ein weiteres negatives Ergebnis. Diese Autoren glaubten ein analysenreines $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf folgende Weise erhalten zu haben:

"50 g $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (0,11 Mol) werden in 500 ml H_2O gelöst und dazu 10 ml sirupöse Phosphorsäure ($d = 1,74$, 88%) (0,156 Mol) gegeben. Nachdem sich alles gelöst hat, wurde solange 2 n NaOH zugegeben bis ein geringer bleibender Niederschlag auftrat. Von diesem wird abfiltriert und die Lösung am Wasserbad 6 Stunden erhitzt, wobei sich ein weißer, voluminöser Niederschlag ausscheidet. Nach 6 Stunden werden 500 ml Wasser und 5 ml sirupöse H_3PO_4 nach dem Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit zugegeben. Nach jeweils weiteren zweimal 500 ml Wasser-Zugabe und Abdekantieren wird das Produkt auf einer Heißwassernutsche noch heiss abfiltriert und dreimal mit heissem Wasser gewaschen. Getrocknet im Vakuumexsiccator."

Zu dieser Darstellung ist zu sagen, dass der Punkt "bis ein bleibender Niederschlag auftritt" nicht leicht zu finden ist, da einwandfrei festgestellt werden konnte, dass das Auftreten von Niederschlägen von der Tropfgeschwindigkeit der NaOH-Zugabe abhängig war. Die folgende Tabelle zeigt, dass auf diese Weise nicht einmal Körper von reproduzierbarer Zusammensetzung zu erhalten sind, geschweige denn ein $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ausb.	Subst. Al-Ox.			Subst. P/Mo			Subst. G.-Verl.		
g	mg	mg	Al	mg	mg	PO ₄	mg	mg	H ₂ O
11,5	123,7	300,8	14,3	43,3	547,0	55,6	361,7	105,3	29,2
	230,0	561,1	14,3	79,5	998,9	55,3	196,1	56,9	29,0
7,0	332,9	731,9	12,9	104,2	1282,1	54,0	178,3	54,0	30,3
13,5	218,2	476,5	12,8	76,7	866,4	49,6			
	255,2	550,2	12,7	114,3	1291,4	49,6			
AlPO ₄ · 2 H ₂ O	ber.: 17,1					60,1			22,8
(Mol.-Gew. 158)									

Tabelle 36:

Nacharbeit der Vorschrift von R.F. JAMES und J.R. SALMON (46)

c. Prüfung der ERLENMEYER'schen Körper auf Kochbeständigkeit:

Es wurden 2 Substanzen, die sich in analytischer Hinsicht stark unterschieden, längere Zeit in Wasser gekocht, abfiltriert, nachgewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Es sollte auf diese Weise geprüft werden, ob sich die Zusammensetzung der ERLENMEYER'schen Körper durch Abgabe von PO₄-Ionen ändert. Das Wasser mit dem die beiden Substanzen behandelt worden waren, zeigte jedesmal bei der qualitativen Prüfung auf PO₄ nur Spuren an.

Substanz	Einwaage g	suspendiert in ml H ₂ O	Rückwaage g	Dauer d.Koch. h	Al : PO ₄ vor dem Koch.	Al : PO ₄ nach dem Koch.
dargest. nach E. ERLENMEYER	1,0	100	0,90	3	1 : 1,03	1 : 1,04
dargest. nach R.F. JAMES & J.E. SALMON	2,0	200	1,80	5	1 : 1,10	1 : 1,08

Tabelle 37a:

Vergleich zweier nichtstöchiometrisch zusammengesetzter Niederschläge vor und nach dem Behandeln mit kochendem Wasser.

Analytische Resultate s. Tabelle 37b.

Substanz	Zusammensetzung vorher			Zusammensetzung nach dem Kochen					
	Al	PO ₄	H ₂ O	Subst. Al-Ox.		Al	Subst. P/Mo		PO ₄
				mg	mg		mg	mg	
dargest. nach E. ERLENMEYER	17,2	62,3	18,8	100,1	290,0	17,0	73,1	1030,2	62,0
dargest. nach R.F. JAMES & J.E. SALMON	14,3	55,5	29,1	130,1	325,5	14,7	75,0	953,0	55,9
				137,4	343,8	14,7	72,9	922,0	55,6

Tabelle 37b:

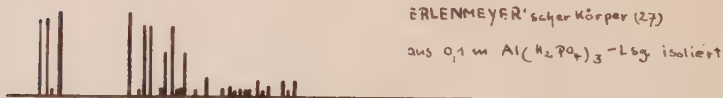
Vergleich zweier nichtstöchiometrisch zusammengesetzter Niederschläge vor und nach dem Behandeln mit kochendem Wasser.

Analytische Resultate

Der verhältnismässig grosse Verlust ist auf sehr feine Suspensionen, die sich beim Kochen bilden, zurückzuführen, was auch durch die gleiche Höhe des Verlustes (jedesmal 10%) wahrscheinlich gemacht wird.

d. Die röntgenographische Untersuchung der ERLLENMEYER'schen Produkte:

Es wurden von einer grösseren Anzahl ERLLENMEYER'scher Körper Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen. Alle Substanzen ergaben die gleichen, gut ausgeprägten Diagramme ohne erkennbare Unterschiede (s. Tabelle 38, S. 81).



Die Produkte, die nach der Vorschrift von R.F. JAMES und J.R. SALMON (46) hergestellt worden waren, gaben nur diffuse Linien:

Produkt nach R.F. JAMES und

J.E. SALMON (46)

Um zwischen den Fällen 2 und 3 (s. theoretischer Teil S. 34) unterscheiden zu können, wurden die Linienabstände, die mit den Netzebenenabständen in einfachem mathematischen Zusammenhang stehen

$$d = \frac{2}{2 \sin(\epsilon k)}$$

e = Linienabstand auf der Aufnahme in mm

k = Apparatkonstante

von 5 Substanzen verschiedener Zusammensetzung verglichen.

Nr.	Zusammensetzung			Linienabstände 2e in mm				
	Al	PO ₄	H ₂ O	I	II	III	IV	V
1	17,2	62,5	20,0	19,0	22,0	27,1	30,1	77,2
2	15,5	62,4	20,4	19,0	21,9	27,2	30,2	77,5
3	14,1	58,7	28,0	19,0	22,0	27,2	30,2	-
4	15,0	59,1	24,4	19,0	21,8	27,2	30,3	-
5	16,5	60,8	20,0	19,0	21,9	27,2	30,3	77,6

Tabelle 38:

Abstandsvergleich der Debye-Scherrer-Linien einiger verschieden zusammengesetzter ERLNMEYER'scher Körper

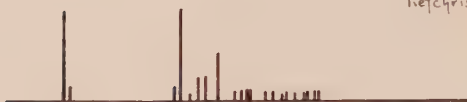
Die naheliegende Frage, ob es sich bei der den ERLNMEYER'schen Körpern zugrunde liegenden Verbindung um Variscit oder Metavariscit (AlPO₄ · 2 H₂O) handelt, muss mit grosser Wahrscheinlichkeit verneint werden. Vergleiche mit Diagrammen aus der Literatur ergaben keine Übereinstimmung.



ERLENMEYER'scher Körper (27)
aus 0,1 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lsg. isoliert



ERLENMEYER'scher Körper (27) aus 0,1 m
 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lsg. isoliert und bei 140°
getempert



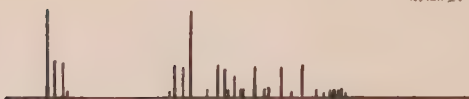
Tiefkristallinitätsmodifikation des AlPO_4



Produkt nach R.F. JAMES und
J.E. SALMON (46)



ERLENMEYER'scher Körper aus einer
0,2 m Lsg. isoliert und bei 140° getempert



Quarzmodifikation des AlPO_4



ERLENMEYER'scher Körper aus
0,2 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lsg. isoliert

e. Die Umwandlung der ERLÉNMEYER'schen Körper beim Entwässern:

Wie H. SCHLEGEL (2) in seiner Arbeit schreibt, verlieren alle diese tertiären AlPO_4 -Körper ihr Wasser ziemlich rasch bei etwa 100°C . Dieser Befund wird auch schon von E. ERLÉNMEYER (27) mitgeteilt und konnte durch die hier vorliegende Arbeit bestätigt werden. Die Angabe von H. SCHLEGEL, dass in den Debyeogrammen der entwässerten Produkte die Linien der Quarz- und Kristobalit-Modifikation nebeneinander auftreten, konnte nicht bestätigt werden.

Es wurde anstelle dessen gefunden:

1. Alle Produkte, die aus Lösungen von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ unter 0,2 m gewonnen wurden, ob aus Ansätzen nach E. ERLÉNMEYER oder R.F. JAMES und J.R. SALMON oder aus beliebigen anderen Ansätzen dieser Arbeit, zeigten nach längerem Tempern bei 140°C die Linien der Tiefkristobalit-Modifikation des AlPO_4 , trotz der meistens etwas abweichenden Zusammensetzung.
2. Produkte aus Lösungen von 0,2 m und höher, die bereits durch ihr abweichendes Reaktionsverhalten aufgefallen sind (s. Seite 76), zeigen nach dem Tempern bei 140°C ganz eindeutig die Linien der Quarzmodifikation, obwohl die vor dem Tempern gewonnenen Diagramme in nichts von den Substanzen, die unter 1 aufgeführt sind, unterschieden werden können.

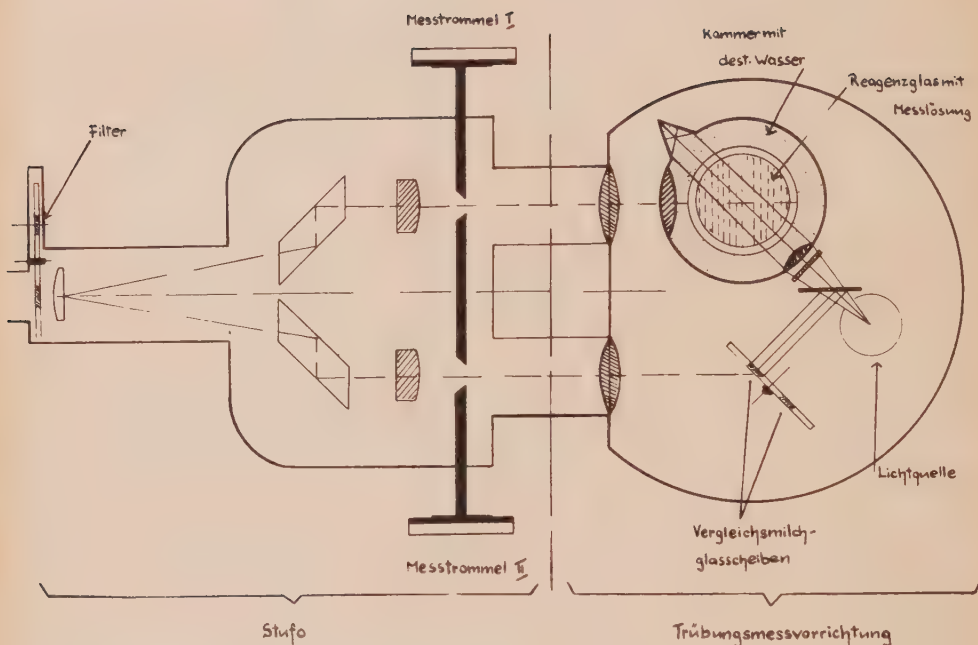
Auf Seite 81a sind die Diagramme der oben erwähnten Substanzen zusammengestellt.

6. Tyndallmessungen an 0,033 m wässrigen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Zugabe von 0,1 n NaOH:

a. Apparatur:

Für die Messung der Trübung wurde das Fulfrich-Photometer der Firma Carl Zeiss, Jena, kombiniert mit dem Trübungsmesser benutzt. Aufbau und Wirkungsweise des Trübungsmessers sei kurz erläutert (s. Abb. nächste Seite):

Die zu messende Flüssigkeit befindet sich in einem Reagenzglas, das in einer Kammer mit destilliertem Wasser hängt, wodurch Lichtbrechung und Reflexion an der Zylinderfläche vermieden wird. Das Wasser muss stets sauber gehalten werden, da sonst der Streuuntergrund zu gross wird. Die Lichtquelle steht in einem gemeinsamen Gehäuse mit der Wasserkammer. Das Licht tritt durch eine Öffnung des Licht-Schirmes, der die Lampe umgibt, durch eine schräggehende Glasplatte hindurch, an der ein Teil zur Vergleichsmilchglasplatte hin reflektiert wird. Der grössere hindurchtretende Anteil geht durch eine Linse als Parallellichtbündel in die Wasserkammer, durchsetzt die Messflüssigkeit und wird, soweit es nicht gestreut wird, in einer keilförmigen, geschwänzten Ausbuchtung der Wasserkammer absorbiert. Das Streulicht tritt durch eine zweite Linse unter einem Winkel von 135° zur Beleuchtungsrichtung aus der Kammer aus. Mit Hilfe des Photometers



(Stufo) wird es mit dem Streulicht einer der Milchglasplatten verglichen, die in einer Revolverfassung sitzen. Die Wasserkammer selbst ist an einem Thermostaten angeschlossen.

Es wurden 3 Messreihen in folgender Weise durchgeführt: In das etwa 30 ml fassende Messgefäß des Trübungsmessers wurden 15 ml einer 0,033 m $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung gegeben, die Trübung gemessen und anschließend eine bestimmte Menge 0,1, 0,01 und 0,001 n NaOH zugegeben. Dann musste das Gläschen etwa 5 Minuten stehen, bis sich die durch das Umschwenken aufgewirbelten Staubteilchen wieder abgesetzt hatten, danach folgte die nächste Messung, usw. Die verdünnten NaOH-Lösungen wurden deswegen zugesetzt, um den Übergang von klarer zu trüber Lösung gut erfassen zu können. Wenn 20 ml erreicht waren, wurden vorsichtig 10 ml herausgenommen und die weitere Zugabe von NaOH auf die Restmenge umgerechnet.

o,1 n NaOH ml	Messung I			Messung II			Messung III		
	Tröm.-Wert		II/I	Tröm.-Wert		II/I	Tröm.-Wert		II/I
	I	II		I	II		I	II	
0,00	100	19,1	0,191	100	18,2	0,181	100	28,5	0,285
1,00	100	19,5	0,195	100	20,0	0,200	100	31,6	0,316
1,50	-	-	-	100	21,7	0,217	-	-	-
				100	29,9	0,299*)			
1,55	-	-	-	100	32,2	0,322	-	-	-
1,65	-	-	-	100	34,8	0,348	-	-	-
1,75	-	-	-	100	35,2	0,352	-	-	-
1,85	-	-	-	100	35,8	0,358	-	-	-
1,95	-	-	-	100	37,7	0,377	-	-	-
2,00	100	32,1	0,321	-	-	-	100	32,4	0,324
2,05	-	-	-	100	37,5	0,375	-	-	-
2,10	100	36,4	0,364	-	-	-	100	33,9	0,339
2,15	-	-	-	100	48,1	0,481	-	-	-
2,20	30	16,8	0,560	-	-	-	100	37,9	0,379
2,25	-	-	-	100	46,3	0,463	-	-	-
2,30	100	40,5	0,405	-	-	-	100	39,5	0,395
2,35	-	-	-	100	65,5	0,655	-	-	-
2,40	100	41,2	0,412	20	21,8	1,09	20	17,0	0,850
2,41	-	-	-	10	16,7	1,67	20	25,9	1,295
2,42	-	-	-	1	10,8	10,8	20	36,2	1,81
2,43	-	-	-	1	18,9	18,9	10	30,9	3,09
2,44	-	-	-	1	20,9	20,9	1	14,3	14,3
2,45	-	-	-	1	21,4	21,4	1	19,1	19,1
2,46	-	-	-	-	-	-	1	31,0	31,0
2,47	-	-	-	-	-	-	1	36,2	36,2
2,48	-	-	-	-	-	-	1	40,6	40,6
2,50	100	48,1	0,481	-	-	-	-	-	-
2,55	-	-	-	1	23,6	23,6	-	-	-
				1	27,4	27,4*)			
2,58	-	-	-	-	-	-	1	43,5	43,5
2,65	-	-	-	1	27,2	27,2	-	-	-
2,68	-	-	-	-	-	-	1	44,8	44,8

*) Wenn die Lösungen über Nacht stehen mussten, änderte sich der Trübungswert, weswegen hier zwei Messwerte eingetragen sind.

Tabelle 39:

Trübungsmessungen an wässrigen $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösungen (0,033 m)

Jede Ablesung wurde zehnmal wiederholt und dann das Mittel genommen. Auf eine Eichung mit einem Standard-Trübgaskörper wurde verzichtet, da nur der relative Effekt wichtig war und mit Absolut-Messungen bei diesem komplizierten System sowieso nichts anzufangen war.

b. Messergebnisse (s. Tabelle 39):

Unter denselben Versuchsbedingungen und unabhängig voneinander wurden insgesamt 3 Kurven aufgenommen, die zum Teil zusammenfallen, also eine Reproduzierbarkeit der Messung aufweisen, die gar nicht erwartet worden war. Die Trübungswerte stellen Relativwerte der Lichtstreuungs-Helligkeit der Messlösung im Vergleich zu einer Milchglasscheibe dar:

$$\text{Tr} = \frac{\text{Trommelwert auf der Seite der Milchglasscheibe (II)}}{\text{Trommelwert auf der Seite der Messlösung (I)}}$$

In Tafel 6c (nächste Seite) sind die Trübungswerte in Abhängigkeit der Zugabe von 0,1 n NaOH aufgetragen, die Zahlenwerte finden sich in Tabelle 39. Der besseren Übersichtlichkeit halber und wegen der Änderung von Tr über etwa drei Zehnerpotenzen wurde der Kurvenzug in zwei Teile zerlegt.

Da ohne weitere ultramikroskopische Untersuchung nicht gesagt werden kann, ob der Trübungsanstieg auf eine Teilchenvergrößerung, Teilchenvermehrung oder beides zurückgeführt werden kann, lässt sich aus der Kurve nur entnehmen, dass mit steigender NaOH-Zugabe ein kolloidaler Körper gebildet wird. Dieses Erkenntnis stimmt mit dem Gleichgewicht



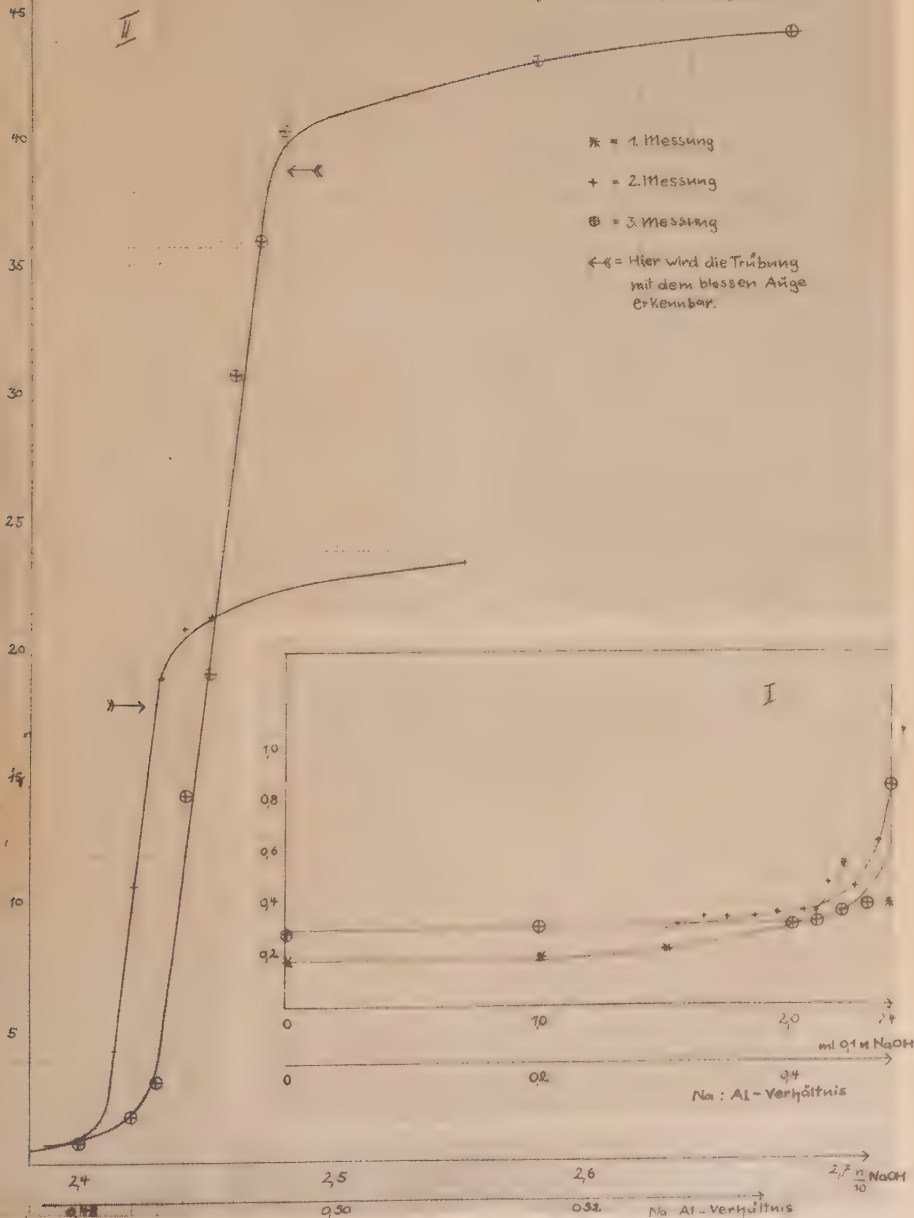
vollständig überein. Da die Konzentration des AlPO_4 zu Beginn des Versuches sehr niedrig liegt, ist am Anfang der Titration keine Trübung zu erkennen. Die Zugabe von NaOH verschiebt das Gleichgewicht in zunehmendem Masse nach rechts, was am Auftreten einer immer stärkeren Tyndallstreuung bei visuell klar bleibender Lösung erkennbar wird. Bei bestimmter Konzentration (und bei bestimmtem pH-Wert = 2,5) flockt das AlPO_4 aus. Möglicherweise deutet der Verlauf der Kurve auch auf eine vorgelagerte Reaktion hin, ohne dass über diese etwas Näheres ausgesagt werden kann.

Tafel 6c

$$Tr_{Al(\frac{1}{2} PO_4)_3 \cdot 5 H_2O} = f(0,1n NaOH)$$

I : Von 0-2,4 ml Zugabe

II : Von 2,4-2,7 ml Zugabe



L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) H. KRAUS Diplomarbeit 1950.Unveröffentlicht
- (2) H. SCHLEGEL Diplomarbeit 1952.Unveröffentlicht
- (3) H. SOLLERS Diplomarbeit 1949.Unveröffentlicht
- (4) E. ZIRNGIEBEL Diplomarbeit 1955.Unveröffentlicht
- (5) F.A. ASHER & E.R.H. TOWN J.Soc.Chem.Ind. 69, 97 - 1950
- (6) D. BALAREW Z.f.Anorg.Chemie 103, 76 - 1918
- (7) F.A. BANNISTER & G.E. HUTCHINSON Min.Mag. 28, 31 - 1947
- (8) W.R. BECK J.of Am.Ceram.Soc. 32, 157 - 1949
- (9) N. BJERRUM & C.R. DAHM Z.f.Phys.Chem. Bodensteinfestband, 627 - 1931
- (10) BLENDAXFABRIK Bund.-Pat. 824 285 v. 10.12.51
- (11) A. BLUMENTAL Metall und Erz, 37, 315 - 1940
- (12) R. BRILL & A. de BRETTEVILLE AmMin. 33, 751 - 1948
- (13) I.C. BROSHIER, F.A. SENFESTY & J.F. ANDERSON jr J.Am.Chem.Soc. 76, 5951 - 1954
- (14) M.J. BÜRGER Am.Min. 33, 751 - 1948
- (15) V. CAGLIOTTI Atti delle reale Acc.dei Lincei 22, 146 - 1935
- (16) C.F. CALLIS, J.R. WAZER & I.G. ARVIN Chem.Rev. 54, 128 - 1954
- (17) H. CLONCK Brit.Pat. 697 013 v. 16.9.53
- (18) C.V. COLE & M.L. JACKSON J.Phys. & Coll.Chem. 54, 128 - 1950
- (19) F. CONDIGNOLA & M. PIACENZA Ital.Pat. 433 895 v. 15.4.48
- (20) J.E. COMEFORO, J.G. BREEDHOSE & H. THURNAUER J.Am.Ceram.Soc. 37, 191 - 1954
- (21) A. DIETZEL Glastechnische Ber. 22, 224 - 1949
- (22) A. DIETZEL & H.J. FÜGEL Naturwiss. 40, 604 - 1953
- (23) F.M. DROWN & A.G. MCKENNA Chem.News 64, 194 - 1891
- (24) T. DUJUIS & T. DUVAL Anal.Chim.Acta 3, 191 - 1949
- (25) T. DUVAL & LECOMTE Bull.Soc.Chim.France(V)14, 100 - 1947
- (26) L. v. ERIKSEN Angew.Chemie 61, 322 - 1949
- (27) E. ERLIENMEYER An.d.Chemie 194, 200 - 1876
- (28) E. FLEISCHER Fr. 6, 28 - 1867
- (29) R. FRESSENIUS & G. JANDER Handbuch der analytischen Chemie, Elemente der V. Gruppe. Springer Berlin 1951, 152
- (30) E. FLÖRKE Naturwiss. 41, 371 - 1954
- (31) L.K. FREVEL, H.W. RINN & H.C. ANDERSON Ind. & Eng.Chem., Anal. Ed., 18, 83 - 1946
- (32) T. GARDER Meddelelser Forstl.Fersökstat.4, 17-1930
- (33) A. GAUTIER C.R. 116, 1491 - 1893
- (34) R. GASQUARD Belg.Pat. 508 235 v. 4.7.52
- (35) C. GLASER Fr. 31, 383 - 1892
- (36) J.W. GRÜNER Am.Min. 31, 196 - 1946
- (37) H.H. GUERIN & R. MARTIN C.R. 234, 1777 - 1952
- (38) J.B. HAZEMANN, I.R. LEHR & I.R. SMITH Soil Science Am.Proc. 15, 76 - 1950
- (39) M. HILBRONN & M.R.H. JONES Brit.Pat. 627 453 v. 9.8.47

- (40) A.G.HILL, J.A.SHIPP & A.J.HILL Ind.Eng.Chem. 43, 1579 - 1951
 (41) A. HOUBICKI & GRYKOWSKI Ann.Univ.Maria-Curie-Skladonowska, Sekt. AA 5
 Nr. 1, 91 - 1950
 (42) A. HOUBICKI & RODCZIEWICZ Ann.Univ.Maria-Curie-Skladonowska, Sekt. AA 5
 Nr. 1, 95 - 1950
 (43) F.A. HUMMEL J.Am.Ceram.Soc. 32, 320 - 1949
 (44) F. HUTTENLOCHER Z.f.Krist. 90, 508 - 1935
 (45) W. JAHN & E. KODES Chemie der Erde 16, 75 - 1952
 (46) R.F. JAMES & J.R. SALMON J.Chem.Soc. London 1954, 4013
 (47) K.A. JENSEN Z.f.Anorg.Chem. 221, 1 - 1934
 (48) A. LEJEUNE Bull.de la Soc.Chim.de Belge 37, 315 - 1940
 (49) N. v. LORENZ Fr. 46, 193 - 1907
 (50) W.MIEHR, P.KOCH & I.KRATZERT Z.f.Angew.Chemie 43, 250 - 1930
 (51) L. MILLER Soil.Science 26 II, 435 - 1934
 (52) MILLOT C.R. 82, 89 - 1878
 (53) H. NEUBAUER Z.f.Anorg.Chemie 2, 50 - 1892
 (54) H. NEUBAUER & F. LÜCKER Fr. 51, 161 - 1912
 (55) S.OSUGI, S.YOSHI & N.NISHIGAKI Bull.Agr.Soc.Japan 7, 84 - 1931
 (56) L. PAULING & J. SHERMAN Z.f.Krist. (A) 96, 481 - 1937
 (57) F. IREKLER & W. SCHÜTZ Glastechn.Ber. 24, 172 - 1951
 (58) A.J. PUGH Soil.Science 38, 315 - 1934
 (59) C. RAMMELSBURG An.der Chemie 56, 56 - 1845
 (60) F. REINHARDT Glas-Emaille-Keramotechnik 5, 180 - 1954
 (61) B.D. SAKSANA & M.L. FANT J.of Chem.Phys. 21, 1914 - 1953
 (62) A. de SCHULTEN C.R. 98, 1503 - 1884
 (63) K.H. SCHÜLLER Privatmitteilung
 (64) K. SCHWABE Fortschritte der pH-Messtechnik, Technik-Berlin, 25 - 1953
 (65) T. SHIOKAWA J.of Chem.Soc.Japan 67, 42 - 1946
 (66) W. SPENGLER Fr. 110, 321 - 1937
 Fr. 124, 241 - 1942
 (68) J.M. STANLEY Ind.Eng.Chem. 46, 1684 - 1954
 (69) F. STILZ Österreich.Chem.-Ztg. 45, 159 - 1942
 (70) M. STRADA Gazz.Chim.Ital. 64, 653 - 1934
 (71) F. STRUNZ Z.f.Krist. 103, 228 - 1941
 (72) O. SVANBERG Z.f.Anorg.Chemie 108, 70 - 1919
 (73) TRAVERS & FERRON Annales de Chimie (10) 1, 298 - 1924
 (74) R.E.B. WAKEFIELD U.S.-Pat. 2 674 678 v. 6.4.54
 (75) H.F. WEST & H.J. VEALE U.S.-Pat. 2 660 536 v. 24.11.53
 (76) W. WHITEHEAD Brit.Pat. 649 980 v. 7.2.51
 (77) B. WINKHAUS Neues Jahrb.der Min. 83, 1 - 1951
 (78) J. WOODBORN & R.F. SYNCK U.S.-Pat. 2 685 539 v. 3.8.54
 (79) R. WOY Chemikerztg. 21, 441 - 1897
 (80) M. v. WRANGEL & E. KOCH Landw. Jahrbuch 83, 682 - 1926
 (81) G. YAMAGUCHI & M. SHIBATSUJI J.Ceram.Assoc.Japan 62, 111 - 1954
 (82) ZHAROWSKI ref. C.A. 1953, 2574 i

Lebenslauf

Am achten Mai 1925 wurde ich, Eberhard Zirngiebl, als Sohn des Gewerkschaftssekretärs Eberhard Zirngiebl und seiner Ehefrau Karoline, geb. Lanzendorf, in München geboren. Dort besuchte ich die erste und zweite Klasse der Volksschule, die dritte und vierte in Olching vor München, wohin meine Eltern 1933 übersiedelten. Im Jahre 1935 starb mein Vater. Im gleichen Jahr trat ich in die erste Klasse des Gymnasiums in Pasing ein, die zweite bis achte Klasse dagegen besuchte ich in Nürnberg, wo ich mit meiner Mutter seit 1936 wohne.

1943 wurde ich nach sechsmonatlicher Dienstverpflichtung zur Wehrmacht eingezogen. Am 2.1.1945 zerstörte ein Bombenvolltreffer unsere Nürnberger Wohnung, am 21.2.1945 wurde ich in der Nähe von Königsberg verwundet, am 1.5.1945 von amerikanischen Streitkräften bei Füssen im Allgäu gefangen genommen und nach Le Mans sur Mer bei Paris transportiert. Im Juli 1945 wurden alle Gefangenen dieses Lagers in französischen Gewahrsam übergeben. Nach mehreren Stationen wie Bethune, Douai, Boulogne und Hesdin optierte ich im September 1947 für den Status der "freien Arbeiter". Während des vierwöchentlichen Urlaubs im Januar 1948 wurde ich wegen einer langen Erkrankung vorzeitig als Spätheimkehrer und Kriegsbeschädigter entlassen. Erst im Sommersemester 1949 erhielt ich die Zulassung zum Studium der Chemie an der Universität Erlangen. Die Diplomchemiker-Vorprüfung legte ich im Juni 1952 ab, den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung im Februar 1954. Das Diplom wurde mir im Juli 1955 ausgehändigt. Am 24. September des gleichen Jahres verehelichte ich mich mit Frl. Dr. Marie Irene Nicol. Ab 1.5.1956 arbeite ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für anorganische Chemie.



